

Bauelementarchitekturen für Polymer-Tandemsolarzellen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTOR-INGENIEURS

von der Fakultät für

Elektrotechnik und Informationstechnik

des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte

DISSERTATION

von

Dipl.-Ing. Andreas Ulrich Pütz

geb. in Bonn

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2013

Hauptreferent: Prof. Dr. rer. nat. Uli Lemmer

Korreferentin: Prof. Dr. Elizabeth von Hauff

Publikationen

Artikel in referierten Fachjournalen

- J. Zhang, L. Bahrig, **A. Pütz**, I. Kanelidis, S. Pelz, S.G. Hickey, M.F.G. Klein, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Holder. Preparation of near-infrared absorbing composites comprising macroligands on the surface of PbS nanoparticles. *Polymer*, 54:5525-5533, 2013.
- J. Czolk, **A. Puetz**, D. Kutsarov, M. Reinhard, U. Lemmer, A. Colsmann. Inverted Semi-transparent Polymer Solar Cells with Transparency Color Rendering Indices approaching 100. *Advanced Energy Materials*, 3:386-390, 2013.
- S. Pelz, J. Zhang, I. Kanelidis, D. Klink, L. Hyzak, V. Wulf, O. J. Schmitz, J.-C. Gasse, R. Frahm, **A. Pütz**, A. Colsmann, U. Lemmer, E. Holder. Synthesis and Characterization of Star-Shaped Donor-Acceptor-Donor Structures. *European Journal of Organic Chemistry*, 22:4761-4769, 2013.
- **A. Puetz**, F. Steiner, J. Mescher, M. Reinhard, N. Christ, D. Kutsarov, H. Kalt, U. Lemmer, A. Colsmann. Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells. *Organic Electronics*, 13:2696-2701, 2012.
- F. Nickel, M. Reinhard, Z. Zhang, **A. Pütz**, S. W. Kettlitz, U. Lemmer, A. Colsmann. Solution processed sodium chloride interlayers for efficient electron extraction from polymer solar cells. *Applied Physics Letters*, 101:053309, 2012.
- A. Colsmann, **A. Puetz**, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, U. Lemmer. Efficient Semi-Transparent Organic Solar Cells with Good Transparency Color Perception and Rendering Properties. *Advanced Energy Materials*, 1:599-603, 2011.
- **A. Puetz**, T. Stubhan, M. Reinhard, O. Loesch, E. Hammarberg, S. Wolf, C. Feldmann, H. Kalt, A. Colsmann, U. Lemmer. Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:579-585, 2011.
- F. Nickel, **A. Puetz**, M. Reinhard, H. Do, C. Kayser, A. Colsmann, U. Lemmer. Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells. *Organic Electronics*, 11:535-538, 2010.
- H. Do, M. Reinhard, H. Vogeler, **A. Puetz**, M. F. G. Klein, W. Schabel, A. Colsmann, U. Lemmer. Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5% efficient organic solar cells. *Thin Solid Films* 517:5900-5902, 2009.

Artikel in Konferenzbänden

- J. Czolk, **A. Pütz**, H. Vogeler, U. Lemmer, A. Colsmann. Semitransparente organische Solarzellen mit sehr guter Farbneutralität. *Chancen der Energiewende: Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie*, 19.06.2012.
- **A. Puetz**, J. Czolk, H. Vogeler, A. Colsmann, U. Lemmer, Semi-transparent polymer photovoltaic devices with good transparency color perception and color rendering properties. *Proceedings of LOPE-C 2011, Large-area, Organic and Printed Electronics Convention*, 28-30.06.2011, Frankfurt am Main, CD-ROM.
- **A. Puetz**, M. Reinhard, F. Nickel, A. Colsmann, U. Lemmer, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, M. Powalla. Highly efficient semi-transparent organic solar cells. *Proceedings of LOPE-C 2010, International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronic Industry*, 31.05.-02.06.2010, Frankfurt am Main, CD-ROM.

Konferenzvorträge

- **A. Puetz**, A. Colsmann, U. Lemmer, M. Krebs, H.-J. Egelhaaf, J. Vietor, J. Hanisch, E. Ahlswede, E. von Hauff, J. Parisi, V. Turcovic, H. Hoppe, G. Gobsch, S. Tierney, M. Carrasco-Orozco, F. Meyer. Results of the Public Funded Project EOS. *27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Frankfurt am Main, September 2012.
- **A. Puetz**, M. Reinhard, F. Nickel, J. Czolk, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, M. Powalla, A. Colsmann, U. Lemmer, Highly efficient semi-transparent organic solar cells. *LOPE-C 2010, International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronic Industry*, Frankfurt am Main, Juni 2010.
- **A. Puetz**, T. Stubhan, M. Reinhard, O. Loesch, A. Colsmann, E. Hammarberg, S. Wolf, C. Feldmann, U. Lemmer. Indium doped zinc oxide nanoparticles as n-doped buffer layers in organic solar cells. *3rd International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE10)*, Ouranoupolis, Chalkidiki, Griechenland, Juli 2010.
- **A. Pütz**, N. Christ, H. Do, M. Klein, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer, Transparent polymeric electrodes for organic solar cells. *2nd International Symposium on Flexible Organic Electronics (IS-FOE09)*, Porto Carras Hotel, Chalkidiki, Griechenland, Juli 2009.

Konferenzposter

- **A. Puetz**, F. Nickel, K. Glaser, C. Sprau, U. Lemmer, A. Colsmann. Spatial mapping of photocurrents in organic tandem solar cells comprising wedge-shaped absorber layers. *2012 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, November 2012.
- **A. Puetz**, F. Steiner, D. Kutsarov, J. Mescher, N. Christ, M. Reinhard, U. Lemmer, A. Colsmann. Efficient Organic Tandem Solar Cells comprising Intermediate Recombination Zones from Metal Oxides. *5. Internationales Symposium „Technologien für Polymer Elektronik - TPE 12“*, Rudolstadt, Mai 2012.
- **A. Puetz**, T. Stubhan, M. Reinhard, S. Wolf, C. Feldmann, A. Colsmann, U. Lemmer. Indium doped zinc oxide nanoparticles as n-doped buffer layer in organic solar cells. *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, September 2011.
- **A. Puetz**, J. Czolk, H. Vogeler, F. Nickel, A. Bauer, J. Hanisch, E. Ahlswede, M. Powalla, A. Colsmann, U. Lemmer, Semi-transparent polymer photovoltaic devices with good transparency color perception and color rendering properties. *LOPE-C 2011, Large-area, Organic and Printed Electronics Convention*, Frankfurt am Main, Juni 2011.
- **A. Puetz**, F. Nickel, H. Do, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer. Semi-transparent organic solar cells with good transparency color preception and rendering properties. *12. NanoMat Szene*, Karlsruhe, März 2011.
- **A. Pütz**, F. Nickel, T. H. Do, M. Reinhard, A. Colsmann, U. Lemmer. Semitransparent organic solar cells comprising a Poly(3,4-ethylenedioxythiopehe):Poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) cathode. *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, Hamburg, September 2009.

Betreute Arbeiten

- Daniel Bahro. Ladungsträgerrekombinationszonen für Polymer-Tandemsolarzellen. Masterarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2013.
- Benjamin Peter. Parallel verschaltete organische Tandemsolarzellen. Bachelorarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2013.
- Konstantin Franz Glaser. Einfluss von Dickevariationen funktionaler Schichten auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Tandemsolarzellen. Diplomarbeit (Physik), 2013.
- Florian Steiner. Molybdänoxid/Zinkoxid als Rekombinationszone für Organische Tandemsolarzellen. Diplomarbeit (Physik), 2012.
- Holger Röhm. Herstellung von Polymersolarzellen mit halogenfreien Lösemitteln. Bachelorarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2012.
- Dimitar Kutsarov. Hocheffiziente invertierte organische Solarzellen mit einer Zinkoxid-Elektronentransportschicht. Studienarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2011.
- Felix Nickel. Optimierung funktionaler Schichten in druckbaren organischen Tandemsolarzellen. Diplomarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2010.
- Jens Czolk. n-Dotierung von organischen Halbleitern mit Alkalimetallen aus der Flüssigphase. Diplomarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2010.
- Tobias Stubhan. Effiziente Rekombinationszonen für druckbare organische Tandemsolarzellen. Diplomarbeit (Physik), 2010.
- Alexander Schienle. Dotierte Zinkoxid-Nanopartikel für organische Solarzellen. Bachelorarbeit (Elektrotechnik und Informationstechnik), 2010.

Inhaltsverzeichnis

Publikationen	i
1 Einleitung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Organische Halbleiter	5
2.1.1 Kohlenstoff	5
2.1.2 Konjugierte Polymere	7
2.1.3 Donor-Akzeptor Copolymere	8
2.2 Organische Solarzellen	9
2.2.1 Photostromerzeugung	9
2.2.2 Struktur von <i>bulk-heterojunction</i> Solarzellen	11
2.2.3 Ersatzschaltbilder und Kenngrößen	12
2.2.4 Effizienzgrenzen organischer Solarzellen	15
2.3 Tandemsolarzellen	16
2.3.1 Elektrische Verschaltung von Tandemsolarzellen	17
2.3.2 Polymer-Tandemsolarzellen	18
3 Herstellung und Charakterisierungsmethoden	21
3.1 Struktur organischer Solarzellen	21
3.1.1 Frontkontakt	21
3.1.2 Ladungsträgertransportschichten	23
3.1.3 Donor- und Akzeptormaterialien	23
3.1.4 Metallelektroden	26
3.2 Herstellung organischer Solarzellen	26
3.2.1 Nassfilmapplikation	27
3.2.2 Thermisches Verdampfen	29
3.3 Materialcharakterisierung	29
3.3.1 Taktile Profilometrie	29
3.3.2 Rasterkraftmikroskopie	29
3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie	30
3.3.4 Transmissionsspektroskopie	30
3.4 Solarzellencharakterisierung	31
3.4.1 Aufnahme der jU -Kennlinie	31
3.4.2 Externe Quanteneffizienz	31
4 Effiziente DA-Polymer Solarzellen	35

4.1	Copolymer mit kleiner Bandlücke (PSBTBT)	35
4.2	Polycarbazol	38
4.3	Benzodithiophen basierte Copolymere	42
4.3.1	Merck BDT-1	43
4.3.2	Merck BDT-2	45
4.3.3	Merck BDT-3	46
4.4	Zusammenfassung	49
5	Semi-transparente Solarzellen	51
5.1	PEDOT:PSS-Kathoden	51
5.2	ZnO:Al-Kathoden	55
5.3	Zusammenfassung	59
6	Flüssigprozessierbare Tandemsolarzellen	61
6.1	Mikrowellenunterstützte Polyolsynthese von IZO-Nanopartikeln	61
6.2	IZO-Transportschichten in regulären organischen Solarzellen	62
6.3	Luftstabilität regulärer Solarzellen mit IZO-Elektronentransportschicht	64
6.4	IZO-Transportschichten in invertierten organischen Solarzellen	67
6.5	Druckbare Tandemsolarzellen mit IZO-Transportschichten	68
6.6	Zusammenfassung	70
7	Tandemsolarzellen mit verbesserter Quantenausbeute	71
7.1	Eigenschaften von Zn(acac) ₂ basierten ZnO-Schichten	71
7.2	Zn(acac) ₂ als Präkursor zur Herstellung effizienter invertierter Solarzellen	73
7.3	Reguläre Tandemsolarzellen mit gesteigerter Quantenausbeute	76
7.4	Invertierte Tandemsolarzellen	80
7.5	Zusammenfassung	82
8	Experimentelle Bestimmung idealer Schichtdickenkombinationen	83
8.1	Materialauswahl und Herstellung organischer Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht	84
8.2	Invertierte Einzelsolarzellen mit keilförmiger Absorberschicht	85
8.3	Stromangepasste P3HT:IC ₆₀ BA / PSBTBT:PC ₇₁ BM-Tandemsolarzellen	87
8.4	Übertrag auf weitere Materialsysteme	91
8.5	Zusammenfassung	93
9	Zusammenfassung und Ausblick	95
	Abbildungsverzeichnis	99
	Tabellenverzeichnis	103
	Literaturverzeichnis	105
	Danksagung	119

1 Einleitung

Erneuerbare Energiequellen haben in den letzten Jahren stetig an Bedeutung gewonnen. Durch ihren Einsatz soll zum einen der CO₂-Ausstoß reduziert werden um dem Klimawandel entgegen zu wirken und zum anderen eine dauerhafte Energieversorgung nach dem Ende fossiler Energiequellen sichergestellt werden. Um den Ausbau erneuerbarer Energiequellen in Deutschland zu beschleunigen, hat die Rot-Grüne Bundesregierung unter Bundeskanzler Gerhard Schröder das erneuerbare Energien Gesetz (EEG) beschlossen, welches am 01. April 2000 in Kraft trat. Ziel dieses Gesetzes ist es, den Anteil erneuerbarer Energien an der Stromversorgung bis 2020 auf mindestens 35 % zu erhöhen und bis 2050 auf mindestens 80 % zu steigern. Dazu wurden Vergütungssätze für die Stromeinspeisung aus erneuerbaren Energiequellen in das öffentliche Stromnetz festgelegt, die den Anlagebetreibern eine Kapitalrendite von etwa 7 % garantieren sollen. Zusätzlich wurde eine Degression der Vergütungssätze festgelegt, um die weitere technologische Entwicklung und den erwarteten Preisverfall zu berücksichtigen. Begünstigt durch diese Fördermaßnahmen entstand in Deutschland zwischen 2000 und 2010 der weltweit größte Markt für Photovoltaikmodule [1]. Die Entwicklung des globalen Photovoltaikmarktes bis zum Jahr 2017 ist in Abbildung 1.1 dargestellt [2]. Dabei wird für die Prognosen ab dem Jahr 2013 eine moderate Marktentwicklung angenommen. Nach diesem Szenario werden die außereuropäischen Märkte in den kommenden beiden Jahren nicht schnell genug wachsen, um den Rückgang des europäischen Marktvolumens auszugleichen. Dennoch wird, auch unter diesen eher pessimistischen Annahmen, bis 2017 ein Anstieg des globalen Photovoltaikmarktes auf 48 GW erwartet. Ein weiteres Szenario ist ein politisch gewollter, beschleunigter Ausbau der Photovoltaik. In diesem Fall wird für das Jahr 2017 ein Marktvolumen von 84 GW prognostiziert [2].

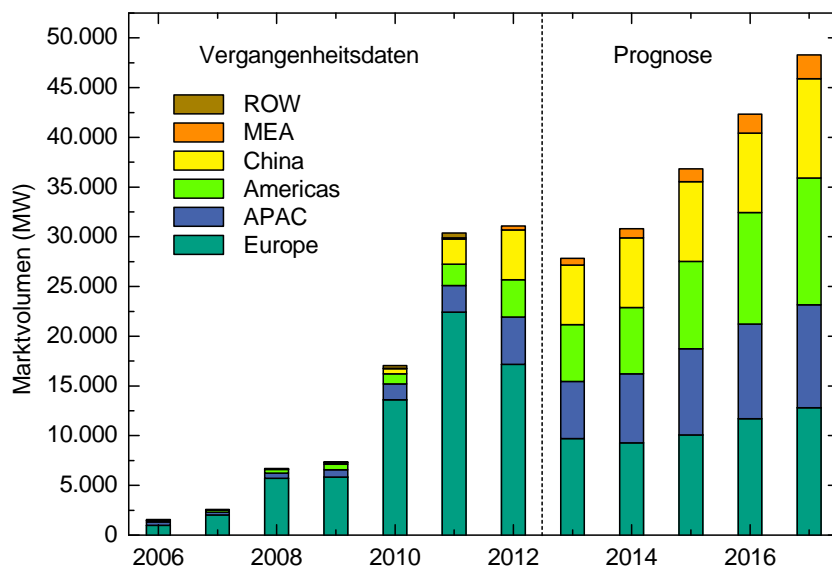


Abbildung 1.1: Volumen und Entwicklung des globalen Photovoltaikmarktes bis 2017. Die Darstellung zeigt die Vergangenheitsdaten bis zum Jahr 2012 und unterstellt eine moderate Marktentwicklung bis 2017 [2].

Mit wachsendem Photovoltaikmarkt sind auch die Anzahl der Solarmodul-Hersteller und damit einhergehend die Produktionskapazitäten dramatisch gestiegen. Dies führte zu einem wachsenden Preisdruck im Markt, welchem die Hersteller durch Forschung, Kostenoptimierung und nicht zuletzt größeren Produktionskapazitäten entgegen. Zu Beginn des Jahres 2011 hat die weltweite Produktionskapazität die Nachfrage nach Solarmodulen deutlich überschritten, was den Preisverfall bei PV Modulen zusätzlich beschleunigte [3]. Die historische Entwicklung des netto Preises unterschiedlicher PV Module ist in Abbildung 1.2 gezeigt [4]. Demnach sind die Modulpreise in den letzten vier Jahren um etwa 70 % gefallen. Allein im Jahr 2012 betrug der Preisverfall kristalliner Silizium-Solarmodule etwa 30 %, und Module aus China werden bereits unter 0,6 €/W_p gehandelt. Noch günstiger sind Dünnschichtmodule aus amorphem Silizium, deren Preis im September 2013 bei lediglich 0,35 €/W_p lag. Aufgrund des schnellen Preisverfalls befindet sich der Photovoltaikmarkt derzeit in einer Umbruchphase, in der alle Firmen gezwungen sind, ihre Kosten noch weiter zu reduzieren um profitabel zu sein. Wie schwierig das derzeitige Marktumfeld derzeit ist, zeigte sich im März 2013 auch an dem Beschluss der Firma Bosch, aus dem Solarmarkt auszusteigen, oder dem Insolvenzantrag der Firma Suntech Power Holdings Co., Ltd., einem der weltweit größten Modulhersteller [5, 6].

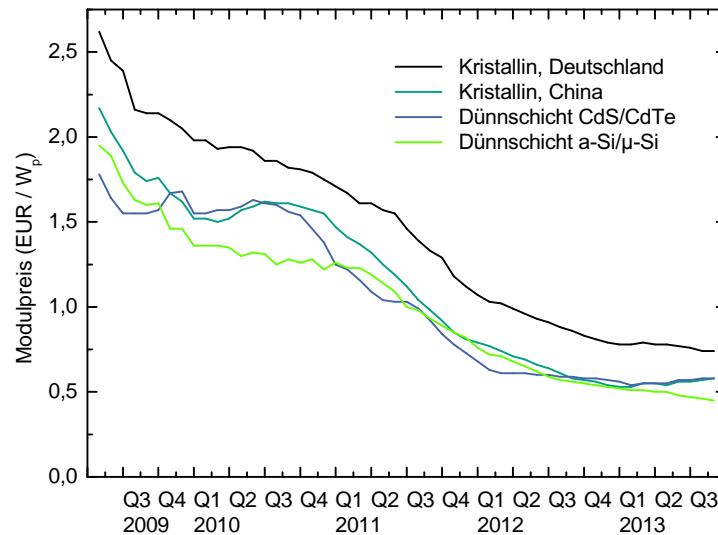


Abbildung 1.2: Entwicklung des netto Preises verschiedener Solarmodule am internationalen Spotmarkt [4].

Vor diesem Hintergrund kommt den organischen Solarzellen eine besondere Bedeutung zu. Zum einen stiegen die Laborwirkungsgrade dieser Technologie in den letzten Jahren von allen PV-Technologien am stärksten, zum anderen wird organischen Solarzellen ein enormes Potential zur kostengünstigen Fertigung zugesprochen [7]. Dazu gehört insbesondere die Herstellung von Polymer-basierten Solarzellen mittels großflächiger Druck- und Beschichtungsverfahren [8]. Ein großes intrinsisches Problem organischer Solarzellen ist die verlustbehaftete Exzitonen-Trennung, die den Wirkungsgrad dieser Solarzellen maßgeblich limitiert. Eine Modellrechnung von M.C. Scharber et al. sagt für *bulk-heterojunction* Solarzellen einen maximalen Wirkungsgrad von etwa 11 % voraus [9]. Mit Tandemsolarzellen, in denen mehrere lichtabsorbierende Schichten übereinander angeordnet werden, können dagegen Effizienzen von bis zu 15 % erreicht werden [10]. Bestätigt wurden dies von der Firma Heliatek, die im Januar 2013 organische Tandemsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 12 % vorgestellt hat [11]. Dabei wurden jedoch keine gedruckten Polymere, son-

den vakuumsublimierte Oligomere als lichtabsorbierende Materialien verwendet.

Im Gegensatz dazu werden in dieser Arbeit Polymer-basierte Tandemsolarzellen untersucht, um eine Herstellung über Druck- und Beschichtungsverfahren zu ermöglichen. Für die Herstellung effizienter organischer Tandemsolarzellen sind verschiedene Voraussetzungen nötig, die im Rahmen dieser Arbeit adressiert werden. Zum einen müssen geeignete lichtabsorbierende Polymere identifiziert werden, deren Kombination ein möglichst breitbandiges Absorptionsspektrum zeigt. Vor diesem Hintergrund werden in Kapitel 4 verschiedene Donor-Akzeptor-Copolymere mit kleiner Bandlücke untersucht, die im roten Wellenlängenbereich absorbieren. Ihre optoelektronischen Eigenschaften werden bestimmt und ihr Potential in Einzel-solarzellen evaluiert, um geeignete Polymere für Tandemsolarzellen zu identifizieren.

Neben den Licht absorbierenden Polymeren spielen Ladungsträger-Transportschichten eine wichtige Rolle in Tandemsolarzellen. Mit diesen Schichten wird eine monolithische serielle Verschaltung der beiden Subzellen realisiert. Sie sollten optisch transparent und elektrisch geeignet dotiert sein, da hier absorbierte Photonen nicht zum Photostrom beitragen können und eine verlustlose Ladungsträgerrekombination am Zwischenkontakt der beiden Teilzellen ermöglicht werden soll. In Kapitel 5 werden semi-transparente Solarzellen zur Evaluation geeigneter Transportschichten verwendet. Dabei wird die opake Metallelektrode durch eine transparente Zinkoxid- oder Polymer-Elektrode (PEDOT:PSS) ersetzt. Auf diese Weise kann die Eignung der Transportschichten für Tandemsolarzellen bestimmt werden. Gleichzeitig können die Bauelemente durch die Integration einer weiteren photoaktiven Schicht zu Tandemsolarzellen weiter entwickelt werden. Insbesondere bei der Applikation funktionaler Schichten aus Lösungen muss jedoch ein Prozess entwickelt werden, bei dem bereits aufgetragene Schichten während der Applikation weiterer Materialien nicht wieder abgelöst werden. Da unterschiedliche Polymere aus identischen Lösemitteln abgetrennt werden können, müssen die darunter liegenden Schichten eine Lösemittelbarriere bilden um ein Abwaschen des Schichtstapels zu verhindern. Eine Möglichkeit zur Herstellung vollständig flüssigprozessierbarer Tandemsolarzellen wird in Kapitel 6 gezeigt. Eine weitere Randbedingung zur Herstellung effizienter Tandemsolarzellen ist die Berücksichtigung der Dünnschichtinterferenzen in den Bauelementen. Aufgrund der seriellen Verschaltung der Tandemsolarzelle sollten beide Teilsolarzellen identische Photoströme generieren, da der Strom sonst von der schwächeren Teilzelle limitiert wird. Simulationen der optischen Feldverteilung in den Tandemsolarzellen dienen der Optimierung der Solarzellenarchitekturen und der Maximierung des Photostromes. Auf diese Weise kann in Kapitel 7 die Quantenausbeute von regulären und invertierten Tandemsolarzellen gesteigert werden. Neben der optischen Modellierung zur Eingrenzung der Freiheitsgrade bei der Herstellung organischer Tandemsolarzellen wird in Kapitel 8 eine experimentelle Methode zur Bestimmung stromangepasster Absorberschicht-Kombinationen diskutiert. Dabei wird eine keilförmige *bulk-heterojunction* genutzt, um durch eine sequentielle Beleuchtung des Bauelementes eine Vielzahl von Schichtdickenkombinationen in einer Tandemsolarzelle zu evaluieren.

2 Theoretischer Hintergrund

In diesem Kapitel wird ein Überblick über die benötigten Grundlagen zum Verständnis organischer Solarzellen gegeben. Es werden kurz die halbleitenden Eigenschaften konjugierter Polymere erläutert und das Konzept der Donor-Akzeptor-Copolymere eingeführt. Anschließend werden der Aufbau einer organischen Solarzelle, insbesondere das Prinzip der bulk-heterojunction, erläutert und relevante Methoden zur Charakterisierung der Solarzellen vorgestellt. Im dritten Teil werden Konzepte für Tandemsolarzellen und ihre speziellen Eigenschaften diskutiert.

2.1 Organische Halbleiter

Einen wesentlichen Beitrag zum Entstehen der organischen Elektronik leisteten Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa und Alan Heeger mit der Entdeckung elektrisch leitfähiger Polymere, sowie dem Nachweis, dass sich diese Materialien durch Fremdatome dotieren lassen und somit die Leitfähigkeit des Polymers eingestellt werden kann [12, 13]. Für diese Entdeckungen wurden sie im Jahr 2000 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet [14]. Als Grundbaustein für solche leitfähige Polymere dient das Kohlenstoff-Atom in seiner sp^2 -Konfiguration.

2.1.1 Kohlenstoff

Nicht gebundene Kohlenstoff-Atome haben sechs Elektronen, die im Grundzustand folgende Molekülorbitale besetzen: $1s^2 2s^2 2p^2$. In dieser Konfiguration sind die 1s- und 2s-Orbitale mit jeweils zwei Elektronen und zwei der drei p-Orbitale mit jeweils einem Elektron besetzt. Diese Besetzung ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

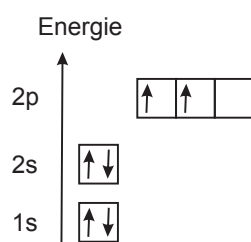


Abbildung 2.1: Energieschema von Kohlenstoff im Grundzustand.

In diesem Zustand besitzt das Kohlenstoff-Atom lediglich zwei ungepaarte Elektronen, die zur Bindung an weitere Atome genutzt werden können. Es wurde jedoch nachgewiesen, dass beispielsweise das Methanmolekül (CH_4) über vier gleichwertige Elektronenpaarbindungen verfügt. Dies wird mit einer Hybridisierung, also einem Überlappen, der s- und p-Orbitale erklärt, die in folgenden Varianten ausgebildet sein kann [15]:

- sp^3 -Hybridisierung

Am Beispiel des bereits angesprochen Methanmoleküls (CH_4) lässt sich diese Hybridisierung zeigen. Da die vier Wasserstoffbindungen gleichwertig sind und sich aus dem Überlapp der 2s- und 2p-Orbitale ergeben, nennt man diese Konfiguration sp^3 -Hybridisierung. In jedem der vier Orbitale ist ein Elektron lokalisiert, so dass sich die Orbitale gegenseitig abstoßen und folglich möglichst weit voneinander entfernt anordnen. Dadurch ergibt sich ein Bindungswinkel von $109,5^\circ$. Zur Verdeutlichung sind die Strukturformel von Methan und das zugehörige Energiediagramm des C-Atoms in diesem Molekül in Abbildung 2.2 gezeigt.

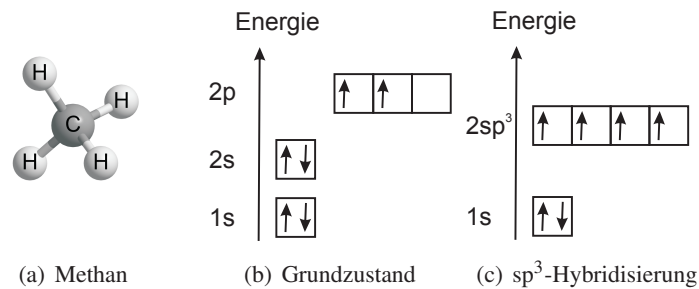


Abbildung 2.2: Energieschema von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Methan (CH_4).

- sp^2 -Hybridisierung

Die sp^2 -Hybridisierung ergibt sich, wenn das Kohlenstoffatom lediglich drei Bindungen eingeht, wobei eine als Doppelbindung ausgeführt ist. Ein Beispiel hierfür ist das Ethen Molekül (C_2H_4) (Abbildung 2.3). In diesem Fall überlagern sich das 2s-Orbital und zwei der drei 2p-Orbitale. Die drei sp^2 -Hybridorbitale liegen in einer Ebene mit einem Bindungswinkel von 120° zueinander. Das verbleibende 2p-Orbital steht senkrecht auf dieser Ebene. Im Fall des Ethens werden zwei der sp^2 -Orbitale für die C-C-Bindung genutzt. Eine solche Bindung zwischen den beiden Atomkernen nennt man σ -Bindung. Die anderen sp^2 -Orbitale gehen C-H-Bindungen ein. Die beiden p-Orbitale stehen parallel zueinander und liegen aufgrund der σ -Bindung so dicht nebeneinander, dass sie sich seitlich überlappen. So entsteht aus den beiden einzeln besetzten p-Orbitalen ein doppelt besetztes π -Orbital. Der eine Teil des π -Orbitals liegt über der C-H-Atomebene, der andere darunter. Diese, durch seitliche Überlappung der p-Orbitale entstandenen π -Orbitale, begründen die halbleitenden Eigenschaften konjugierter Polymere.

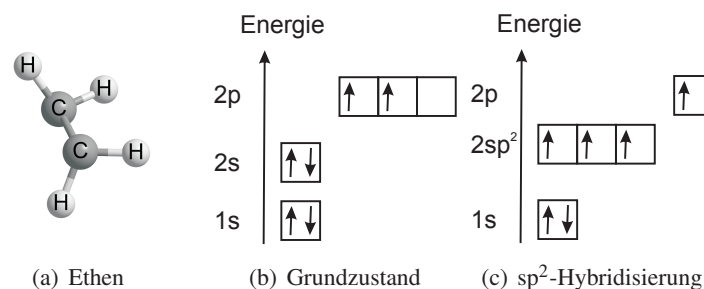


Abbildung 2.3: Energieschema von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Ethen (C_2H_4).

- sp-Hybridisierung

Die letzte Hybridisierungsmöglichkeit stellt die Überlagerung des 2s- mit einem 2p-Orbital und damit die Ausbildung von zwei sp-Orbitalen dar. Ein Beispiel hierfür ist das Ethin Molekül (C_2H_2) (Abbildung 2.4). Dabei bilden die beiden sp-Orbitale die C-C und C-H-Bindungen (σ -Bindungen), die in einer Ebene angeordnet sind. Die verbleibenden 2p-Orbitale stehen senkrecht bzw. waagrecht zu den σ -Bindungen und überlappen einander seitlich. Dadurch werden zwei π -Orbitale mit je zwei Elektronen ausgebildet, die über und unter, bzw. vor und hinter der C-H-Molekülebene liegen.

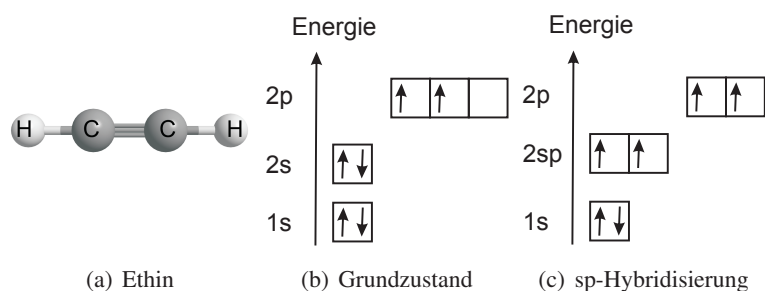


Abbildung 2.4: Energieschema von sp-hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Ethin (C_2H_2).

2.1.2 Konjugierte Polymere

In nicht-konjugierten Polymeren sind alle Atome des Polymerskeletts über σ -Bindungen gebunden. Diese weisen eine relativ hohe Bandlücke auf, weshalb diese Polymere meist transparent für sichtbares Licht und elektrisch isolierend sind. Ein Beispiel hierfür ist das in Abbildung 2.5 gezeigte Polyethylen ($(C_2H_4)_n$). Aufgrund der sp^2 -Hybridisierung der Kohlenstoffatome, können jedoch auch Ketten aus alternierenden C-C Einzel- und C=C Doppelbindungen gebildet werden. In einem so genannten π -konjugierten System überlappen sich die p_z -Orbitale der benachbarten Kohlenstoffatome und bilden so ein π -Orbital, welches sich über das gesamte Polymer erstreckt [15, 16]. Das einfachste Beispiel für ein π -konjugiertes System ist das in Abbildung 2.6 gezeigte 1,3-Butadien (C_4H_6). Die C und H Atome liegen in einer Ebene und sind über σ -Bindungen gebunden. Die vier sp^2 -hybridisierten C Atome besitzen jeweils ein mit einem Elektron besetztes p-Orbital, die parallel zueinander angeordnet sind (Abbildung 2.6(a)). Durch die seitliche Überlappung der vier p-Orbitale entsteht ein über das gesamte Molekül delokalisiertes π -Orbital (Abbildung 2.6(b)). Dadurch können sich die Elektronen über dem gesamten Molekül verteilen, was dem energetisch günstigsten Zustand entspricht.

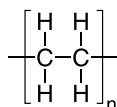


Abbildung 2.5: Strukturformel von Polyethylen. Alle Atome des Polymerskeletts sind über σ -Bindungen gebunden.

Neben der Überlappung der p-Orbitale zu einem π -Orbital, gibt es eine weitere Möglichkeit die Wellenfunktionen der p-Orbitale zu überlagern. Während die Entstehung des π -Orbitals einer Addition der p-Orbitale entspricht, erhält man durch Subtraktion der beiden p-Orbitale das energiereichere, antibindende π^* -Orbital. Dieses π^* -Orbital liegt dabei um den Energiebetrag höher, der bei Bildung des π -Orbitals frei

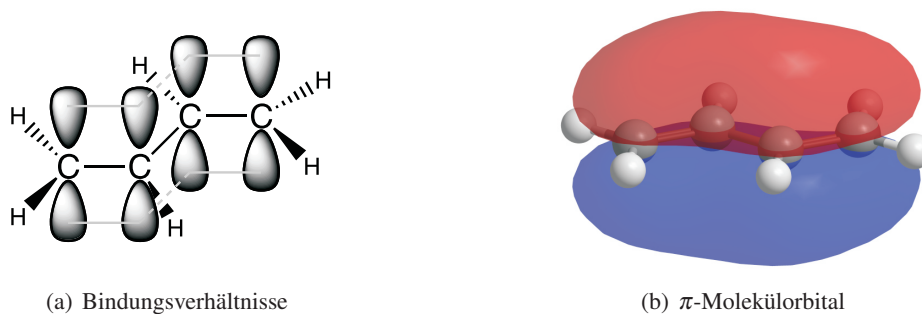


Abbildung 2.6: Bindungsverhältnisse und π -Molekülorbital am Beispiel von 1,3-Butadien (C_4H_6) nach [15]. Die vier sp^2 -hybridisierten C-Atome besitzen jeweils ein mit einem Elektron besetztes p-Orbital. Diese stehen parallel zueinander in der Molekülebene und bilden durch die seitliche Überlappung das sich über das gesamte Molekül erstreckende π -Molekülorbital.

wird. In Abbildung 2.7 sind die π - und π^* -Orbitale am Beispiel von Ethen gezeigt. Grundsätzlich gilt, dass aus zwei p-Atomorbitalen ein bindendes und ein antibindendes Molekülorbital gebildet werden können. Die Anzahl der Anregungsmöglichkeiten entspricht dabei der Anzahl der C-Atome, die das Grundgerüst des Moleküls bilden. Für 1,3-Butadien gibt es dementsprechend vier verschiedene Molekülorbitale die ausgebildet werden können, wobei das π -Orbital das energieärmste Molekülorbital ist. Die Entstehung der energetisch höheren Zustände (π^* -Orbitale) kann man sich wie die Anregung von Oberschwingungen bei einer schwingenden Saite vorstellen.

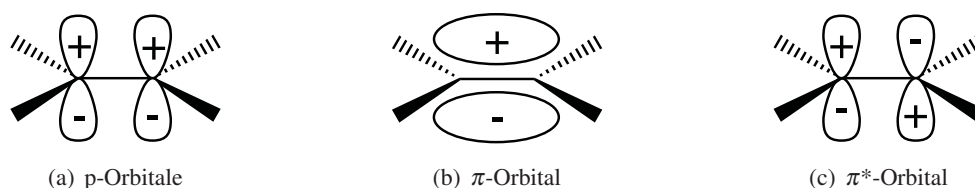


Abbildung 2.7: Entstehung der π - und π^* -Orbitale am Beispiel von Ethen (nach [15]). Die beiden p-Orbitale der sp^2 -hybridisierten C-Atome bilden durch konstruktive Überlagerung ein π -Orbital, durch destruktive Überlagerung das höherenergetische π^* -Orbital.

2.1.3 Donor-Akzeptor Copolymere

Die optoelektronischen Eigenschaften konjugierter Moleküle werden von den Zuständen um die höchsten besetzten Molekülorbitale (englisch *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (englisch *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) bestimmt. Analog zu klassischen anorganischen Halbleitern werden die HOMO-Zustände als Valenzband und die LUMO-Zustände als Leitungsband betrachtet. Die Bandlücke (E_g) des Polymers ist als die Energiedifferenz von LUMO und HOMO definiert ($E_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$). Die Größe der Bandlücke wird von den Energieniveaus des Monomers bestimmt, nimmt jedoch mit zunehmender Kettenlänge ab, bis ein Minimum erreicht wird. Diese Kettenlänge nennt man effektive Konjugationslänge [17, 18].

Eine Möglichkeit die Bandlücke der Polymere weiter zu verringern ist die Synthese von Donor-Akzeptor (D-A) Copolymeren. Dabei werden zwei Monomere alternierend zu einer Polymerkette zusammengefügt. Ein Monomer kann dabei besonders leicht Elektronen abgeben (*donor unit*), das andere ist besonders Elektronen affin (*acceptor unit*). Durch die Überlagerung der π -Systeme der Monomere entsteht eine besonders

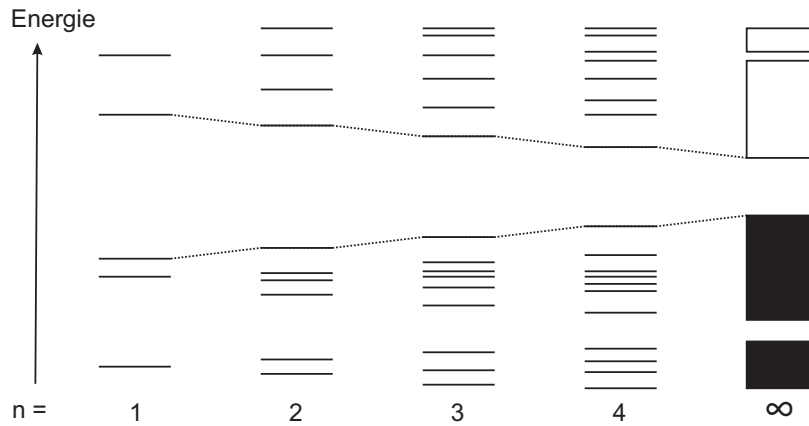


Abbildung 2.8: Ausbildung der HOMO- und LUMO-Niveaus eines konjugierten Polymers während der Polymerisation. n gibt die Anzahl der Monomereinheiten in der Polymerkette an (nach [19]).

kleine Bandlücke, wenn das Donor-HOMO in der Nähe des Akzeptor-LUMOs liegt [18, 20]. Diese Ausbildung von HOMO und LUMO ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt.

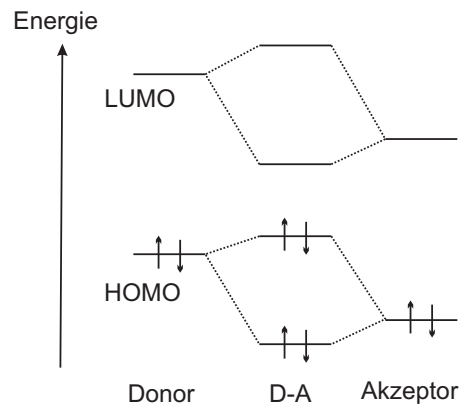


Abbildung 2.9: Ausbildung der HOMO- und LUMO-Niveaus in einem Donor-Akzeptor Copolymer. Durch die Überlagerung der HOMO- bzw. LUMO-Niveaus der Monomereinheiten weist das DA-Polymer eine kleinere Bandlücke als die Monomere auf [20].

2.2 Organische Solarzellen

2.2.1 Photostromerzeugung

Grundsätzlich werden in organischen Solarzellen Photonen in einem Halbleitermaterial absorbiert, wobei Elektronen aus dem HOMO in das LUMO Niveau angeregt werden. Diese Anregung erzeugt ein Exziton, ein über Coulomb-Kräfte gebundenes Elektronen-Loch-Paar, das getrennt werden muss, um freie Ladungsträger zu generieren. Aufgrund der niedrigen dielektrischen Konstanten ($\epsilon_r \approx 2 - 4$) organischer Halbleiter ist die Exzitonenbindungsenergie jedoch relativ hoch [21]. Sie wird über

$$E = \frac{1}{2} \frac{\mu^* e^4}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r\hbar)^2} \quad (2.1)$$

berechnet, wobei μ^* die effektive Masse des Elektrons und des Lochs, e die Elementarladung, ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante und \hbar das reduzierte Planck'sche Wirkungsquantum beschreibt. Die Exzitonenbindungsenergie liegt in organischen Halbleitern demnach üblicherweise zwischen 0,3 eV und 1,0 eV und damit deutlich über der thermischen Energie ($E_{th} = k_B T$), die bei Raumtemperatur etwa 26 meV beträgt [22, 23]. Während die Exzitononen in Silizium-Solarzellen durch die thermische Energie getrennt werden, findet dieser Prozess in organischen Solarzellen durch einen Ladungstransfer an einer Grenzfläche zu einem weiteren Material statt. Dabei muss die Energiedifferenz zwischen den LUMO-Niveaus von Donor- und Akzeptor-Material größer als die Exzitononenbindungsenergie sein. Diese Art der Exzitonontrennung wurde erstmals 1986 von C.W. Tang beschrieben [24]. Die Effizienz dieser Zweischicht-Solarzelle betrug etwa 1 %, was einen bedeutenden Durchbruch in der Forschung an organischen Solarzellen darstellte. Allerdings tragen, aufgrund der geringen Exzitonendiffusionslänge, von etwa 5 nm bis 10 nm, lediglich Exzitononen, die in diesem Bereich um die Grenzfläche der beiden Materialien generiert werden, zum Photostrom bei. Um dieses Problem zu lösen wurde das Prinzip der *bulk-heterojunction* eingeführt [25]. Dabei werden Donor und Akzeptor vermischt und gemeinsam auf das Substrat aufgebracht (Abbildung 2.10).

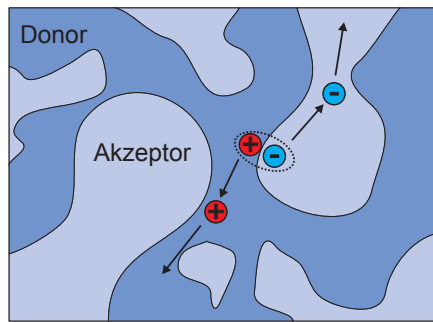


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung einer *bulk-heterojunction*. Donor- und Akzeptormaterial werden gemeinsam auf dem Substrat appliziert, so dass eine große innere Grenzfläche zwischen beiden Materialien entsteht. Photogenerierte Exzitononen werden an den Grenzflächen dissoziiert und über die entsprechenden Materialdomänen zu den Elektroden abgeführt.

Das als *bulk-heterojunction* bezeichnete Materialgemisch weist folglich viele Grenzflächen zwischen beiden Materialien auf, so dass im Idealfall alle dort generierten Exzitononen getrennt werden und zum Photostrom beitragen können. Gleichzeitig sollten die unterschiedlichen Materialdomänen jedoch groß genug sein, um die freien Ladungsträger zu den entsprechenden Elektroden abführen zu können. Um eine möglichst optimale Morphologie in der *bulk-heterojunction* einzustellen, kann diese durch geeignete Prozessschritte, wie thermisches Ausheizen [26], Trocknung unter Lösemittelatmosphäre [27] oder Beimischung von Additiven [28] während der Herstellung beeinflusst werden. Nach der Trennung der Exzitononen sind die Ladungsträger auf den beiden unterschiedlichen Materialien lokalisiert, aufgrund ihrer räumlichen Nähe jedoch weiterhin schwach aneinander gebunden. Dieser Zustand wird *Charge Transfer* (CT) Zustand genannt [29]. Über ein elektrisches Feld können die Ladungsträger räumlich getrennt und zu den entsprechenden Elektroden abgeführt werden. Dieses elektrische Feld wird in organischen Solarzellen durch die Auswahl der Elektrodenmaterialien definiert. Werden zwei Metalle mit unterschiedlicher Austrittsarbeit zusammengebracht, gleichen sich ihre Austrittsarbeiten durch einen Ladungsausgleich an, wodurch ein internes elektrisches Feld entsteht. Werden zwischen den beiden Materialien weitere halbleitende Schichten eingebracht, fällt das Potential über allen Schichten ab. Nach der Aufspaltung des CT-Zustandes werden die freien Ladungsträger durch das elektrische Feld zu den entsprechenden Elektroden abgeführt, wo sie als

nutzbarer Strom abgegriffen werden können. Wie in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt lässt sich die Photostromerzeugung in folgenden Schritten zusammenfassen:

1. Lichtabsorption

Ein Photon wird absorbiert und regt dabei ein Elektron aus dem HOMO-Niveau in das LUMO-Niveau an. Dabei entsteht ein über Coulomb-Kräfte gebundenes Elektron-Loch-Paar (Exziton) in dem Donor Material.

2. Exzitonendiffusion

Das Exziton diffundiert an eine Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptor-Material.

3. Exzitonendissotiation

Das Elektron geht aus dem Donor-LUMO in das energetisch günstiger gelegene Akzeptor-LUMO über. Es resultiert ein so genannter *charge transfer* Zustand, in dem Elektron und Loch aufgrund ihrer räumlichen Nähe immer noch schwach gebunden sind.

4. Ladungstransport

Durch ein internes elektrisches Feld werden die Ladungsträger voneinander getrennt und in den entsprechenden Materialdomänen zu den Elektroden der Solarzelle abgeführt.

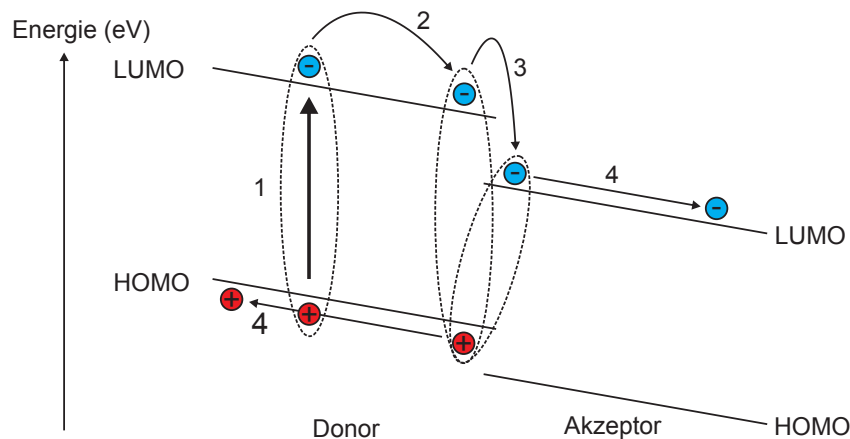


Abbildung 2.11: Photostromerzeugung in einer organischen Solarzelle. Durch Lichtabsorption wird ein Exziton erzeugt, welches an einer Grenzfläche zwischen Donor- und Akzeptor-Material getrennt wird. Die freien Ladungsträger werden durch das interne elektrische Feld zu den Kontakten abgeführt.

2.2.2 Struktur von *bulk-heterojunction* Solarzellen

Neben der *bulk-heterojunction* zur Photostromerzeugung, werden für eine organische Solarzelle Kontakte und Ladungsträgertransportschichten benötigt, um die generierten Ladungsträger effizient aus dem Bauteil zu extrahieren und extern nutzbar zu machen. Dafür kann der so genannte reguläre Aufbau gewählt werden, der in Abbildung 2.12(a) dargestellt ist. Als Trägersubstrat wird mit Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Glas oder Folie verwendet. Darauf aufbauend folgt eine Schicht p-dotiertes Poly-(3,4-ethylendioxythiophen):Polystyrensulfonat (PEDOT:PSS) dessen Austrittsarbeit bei etwa 5,2 eV liegt [30]. Anschließend folgt die photoaktive *bulk-heterojunction*, und die Solarzelle wird mit einem Metall niedriger Austrittsarbeit (z.B. Kalzium (Ca)) abgeschlossen. Zusätzlich wird eine Aluminium (Al) Deckschicht

auf die Metallelektrode aufgedampft, um das reaktive Kalzium vor Oxidation zu schützen. Ein vereinfachtes Bandschema einer solchen Solarzelle ist in Abbildung 2.12(b) dargestellt. Der Potentialabfall über der intrinsischen *bulk-heterojunction* wird durch die Energiedifferenz der Austrittsarbeiten des p-dotierten PEDOT:PSS und der Kalzium-Elektrode definiert. Die maximal entnehmbare Leerlaufspannung wird dagegen durch die Energiedifferenz zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO bestimmt [9, 31, 32].

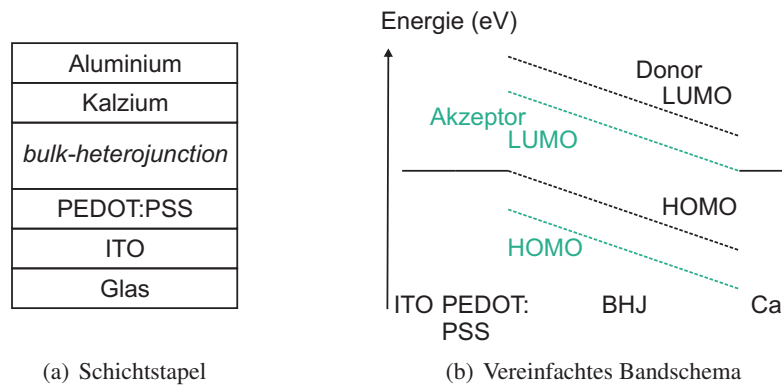


Abbildung 2.12: Regulärer Aufbau einer *bulk-heterojunction* Solarzelle.

Die invertierte Architektur ist eine weitere Möglichkeit zum Aufbau organischer Solarzellen. Im Gegensatz zur regulären Architektur dient die ITO-Elektrode hier als Kathode und die Metall-Elektrode als Anode. Um diesen Aufbau zu realisieren wird eine n-dotierte Schicht (z.B. Zinkoxid (ZnO)) auf der ITO-Elektrode aufgebracht. Aufgrund der hohen Dotierung des Zinkoxids gleichen sich das ITO-Ladungstransportniveau und das Zinkoxid-Ferminiveau an. Als Kathode wird entsprechend ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit gewählt oder eine p-dotierte Transportschicht wie PEDOT:PSS zwischen *bulk-heterojunction* und Metallelektrode eingebracht. Ein Beispiel für eine invertierte Solarzelle ist in Abbildung 2.13 gezeigt. Der Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* wird durch die angrenzenden Transportschichten induziert, die maximale Leerlaufspannung hängt von den verwendeten Donor- und Akzeptor-Materialien ab.

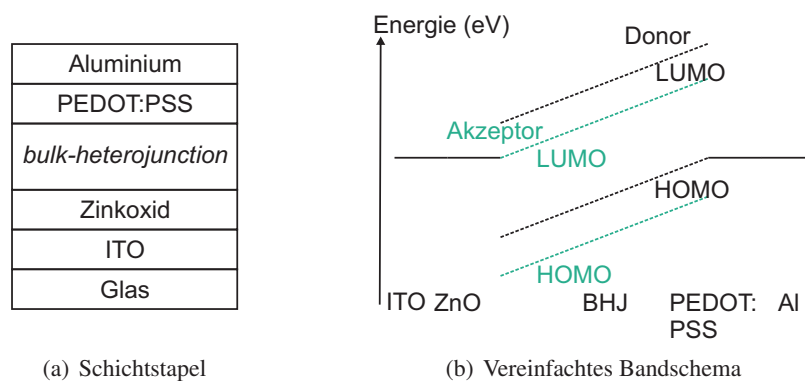


Abbildung 2.13: Invertierter Aufbau einer *bulk-heterojunction* Solarzelle.

2.2.3 Ersatzschaltbilder und Kenngrößen

Grundsätzlich ist der Aufbau einer organischen Solarzelle mit dem einer Diode vergleichbar. Sie besteht aus zwei Elektroden mit hoher und niedriger Austrittsarbeit und einem intrinsischen Halbleiter zwischen

den Kontakten. Im einfachsten Fall kann eine unbeleuchtete Solarzelle als Diode betrachtet werden. Für eine realistischere Beschreibung der Solarzellenkennlinie muss das Ersatzschaltbild allerdings um zusätzliche Elemente erweitert werden, um beispielsweise Kontaktwiderstände oder Störstellenrekombination zu berücksichtigen. Zur makroskopischen Darstellung einer Solarzelle wird daher das in Abbildung 2.14 gezeigte 2-Dioden Ersatzschaltbild verwendet [33].

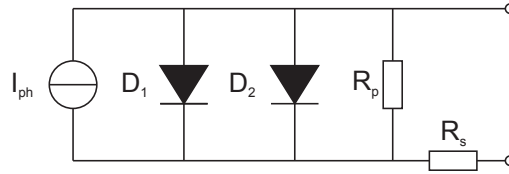


Abbildung 2.14: 2-Dioden Ersatzschaltbild einer Solarzelle. I_{ph} repräsentiert den Photostrom, Rekombinationsverluste außerhalb der Raumladungszone werden durch die Diode D_1 , Störstellenrekombination innerhalb der Raumladungszone durch D_2 berücksichtigt. R_p beschreibt Kurzschlüsse in der Solarzelle, während Bahn- und Kontaktwiderstände in R_s zusammengefasst sind [33].

Das Ersatzschaltbild besteht aus den folgenden Komponenten: Eine Stromquelle repräsentiert den durch Lichtabsorption generierten Photostrom (I_{ph}), parallel dazu befinden sich Dioden zur Berücksichtigung von direkter Rekombination außerhalb der Raumladungszone (D_1), sowie Störstellenrekombination in der Raumladungszone (D_2). Weitere Verluste werden über die beiden Widerstände berücksichtigt. Der Parallelwiderstand R_p beschreibt Kurzschlüsse an den Kanten oder über die Raumladungszone der Solarzelle, während der serielle Widerstand R_s alle Spannungsverluste aufgrund von Transport- oder Kontaktwiderständen umfasst. Eine ideale Solarzelle sollte folglich einen möglichst hohen Parallelwiderstand und möglichst kleinen Serienwiderstand haben [33, 34].

Zur Charakterisierung einer realen Solarzelle wird die Stromdichte-Spannung (jU) Kennlinie der Solarzelle aufgenommen. Die Stromdichte errechnet sich aus dem gemessenen Strom und der Solarzellenfläche ($j = I/A_{SZ}$). Indem die Zellfläche in der Kennlinie berücksichtigt wird, können Zellen unterschiedlicher Größe miteinander verglichen werden. In Abbildung 2.15 ist die jU -Kennlinie einer typischen Poly(3-hexylthiophen):[6,6]-Phenyl C₆₁-Butylsäuremethylester (P3HT:PC₆₁BM) Solarzelle gezeigt. Anhand dieser jU -Kurve lassen sich die wichtigsten Parameter zur Charakterisierung der Solarzelle bestimmen.

Die Kurzschlussstromdichte (j_{SC}) entspricht der Stromdichte, die bei kurzgeschlossenen Kontakten, also einem Spannungsabfall von 0 V über der Solarzelle, fließt. Sie entspricht in guter Näherung dem generierten Photostrom j_{ph} und steigt entsprechend proportional zur Bestrahlungsstärke E .

$$j_{SC} \approx j_{ph} = c_0 \cdot E \quad (2.2)$$

Die Leerlaufspannung U_{OC} (englisch *open circuit voltage*) entspricht dem Spannungswert, bei dem kein Strom fließt. Im Gegensatz zur Kurzschlussstromdichte steigt sie logarithmisch mit zunehmender Bestrahlungsstärke.

$$U_{OC} \sim \ln(E) \quad (2.3)$$

Die elektrische Leistung, die der Solarzelle entnommen werden kann, berechnet sich aus dem Produkt von Spannung und Stromdichte ($P = j \cdot U$). Damit ergibt sich entlang der Kennlinie ein Punkt in dem die Leistung der Solarzelle maximal wird. Diesen Punkt nennt man Punkt maximaler Leistung *MPP* (englisch

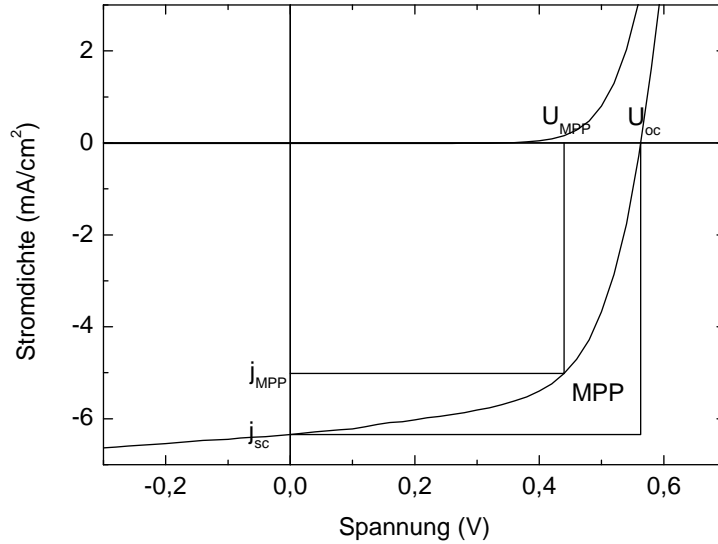


Abbildung 2.15: Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (jU -Kennlinie) einer P3HT:PC₆₁BM Solarzelle.

maximum power point). Die zugehörigen Stromdichte und Spannungswerte werden als j_{MPP} und U_{MPP} gekennzeichnet. Damit gilt:

$$P_{MPP} = j_{MPP} \cdot U_{MPP} \cdot A_{SZ} \quad (2.4)$$

Da mit steigender Bestrahlungsstärke der proportionale Anstieg des Stromes den logarithmischen Anstieg der Spannung deutlich übersteigt, ändert sich die Leistung im *MPP* in erster Näherung linear mit der Bestrahlungsstärke.

Der Zusammenhang zwischen P_{MPP} , j_{sc} und U_{oc} ist über den Füllfaktor (FF) gegeben. Der Füllfaktor ist ein Maß für die Qualität der Solarzelle und beschreibt das Verhältnis zwischen theoretisch maximaler Leistung P_{max} und maximal entnehmbarer Leistung P_{MPP} .

$$FF = \frac{P_{MPP}}{P_{max}} = \frac{j_{MPP} \cdot U_{MPP}}{j_{sc} \cdot U_{OC}} \quad (2.5)$$

Der Wirkungsgrad η einer Solarzelle beschreibt das Verhältnis der maximal entnehmbaren Leistung P_{MPP} und der optischen Leistung $E \cdot A_{SZ}$, die auf die Solarzelle trifft.

$$\eta = \frac{P_{MPP}}{E \cdot A_{SZ}} = \frac{j_{sc} \cdot U_{OC} \cdot FF \cdot A_{SZ}}{E \cdot A_{SZ}} = \frac{j_{sc} \cdot U_{OC} \cdot FF}{E} \quad (2.6)$$

Der Wirkungsgrad einer Solarzelle wird in der Regel unter Standardtestbedingungen gemessen. Dabei wird die Solarzelle mit einem von ASTM International definiertem Sonnenspektrum (ASTM AM1.5 G), mit einer Bestrahlungsintensität von 1000 W/m^2 , beleuchtet. Die Zelltemperatur sollte während der Messung 25°C betragen. Da mit zunehmender Bestrahlungsintensität sowohl j_{sc} als auch U_{OC} ansteigen, steigt der Wirkungsgrad bei höherer Bestrahlungsintensität. Dieses Prinzip macht man sich bei konzentrierender Photovoltaik zu Nutzen. Es ist dabei allerdings besonders darauf zu achten, die ohmschen Verluste zu minimieren, da diese quadratisch mit dem Strom wachsen ($P = R \cdot I^2$) und den Wirkungsgrad limitieren können. Eine weitere Charakterisierungsmethode für Solarzellen ist die Messung der externen Quanteneffizienz (EQE). Dabei wird wellenlängenabhängig gemessen, welcher Anteil der auf die Zelle treffenden Photonen in nutzbare Ladungsträger umgewandelt wird. Das EQE-Spektrum einer P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle ist

in Abbildung 2.16 gezeigt. Der Verlauf des EQE-Signals folgt dem Absorptionsprofil der Halbleitermaterialien und zeigt, bei welchen Wellenlängen die Ladungsträgergeneration besonders effizient ist. Aus dem EQE-Signal lässt sich weiterhin die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle berechnen. Dazu wird das EQE-Signal mit der eintreffenden spektralen Bestrahlungsstärke multipliziert, und, wie in Gleichung 2.8 dargestellt, über den Energiegehalt des Sonnenspektrums integriert. Dabei entspricht e der Elementarladung, h dem Planck'schen Wirkungsquantum, c der Lichtgeschwindigkeit, λ der Lichtwellenlänge und $j_E(\lambda)$ der spektralen Energiestromdichte des Sonnenspektrums.

$$EQE(\lambda) = \frac{j_{SC}(\lambda)}{E(\lambda)} \quad (2.7)$$

$$j_{SC} = \frac{e}{h \cdot c} \cdot \int EQE(\lambda) \lambda j_E(\lambda) d\lambda \quad (2.8)$$

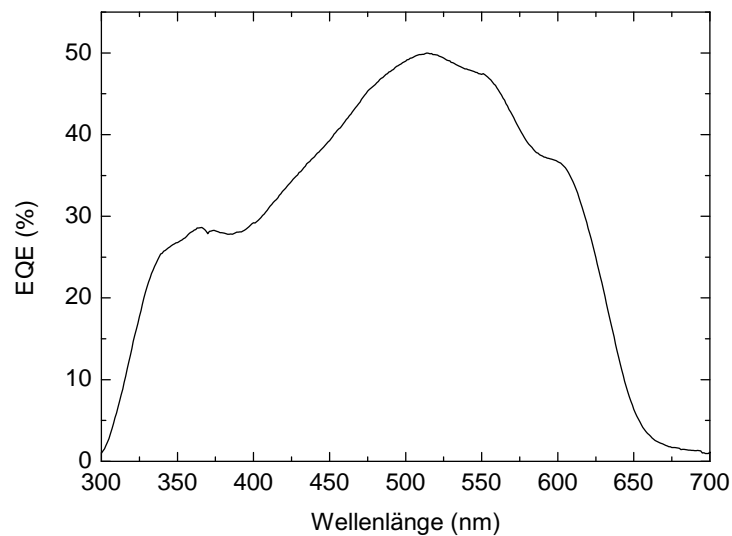


Abbildung 2.16: Externe Quanteneffizienz einer P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle [35].

2.2.4 Effizienzgrenzen organischer Solarzellen

1961 haben Shockley und Queisser anhand thermodynamischer Überlegungen die maximale theoretische Effizienz einer pn-Solarzelle berechnet. Unter der Annahme dass die Solarzelle aus einem Halbleitermaterial mit einer definierten Bandlücke besteht und Elektronen und Löcher ausschließlich strahlend rekombinieren können, ergibt sich eine maximale Effizienz von etwa 31 % bei der idealen Bandlücke von 1,3 eV [36]. Bei der Betrachtung realer organischer Solarzellen muss dieser Wert jedoch weiter reduziert werden: Aufgrund der niedrigen dielektrischen Konstanten organischer Materialien und der damit verbundenen hohen Exziton-Bindungsenergie wird für die Trennung der Exzitonen in freie Ladungsträger zusätzliche Energie benötigt. Diese geht beim Ladungstransfer zwischen Donor und Akzeptor verloren (siehe Kapitel 2.2.1). Weiterhin kann die Schichtdicke der photoaktiven Materialien aufgrund der geringen Ladungsträgermobilität in organischen Solarzellen nicht beliebig vergrößert werden, so dass die Dicke der Absorberschicht begrenzt ist und somit ein Teil des einfallenden Lichtes transmittiert wird [37]. Zusätzlich können Defektzustände, unterschiedliche Ladungsträgermobilitäten oder isolierte Materialdomänen in der *bulk-heterojunction* Rekombinationsverluste verursachen. Außerdem müssen an Transport- und Kontaktwiderständen auftretende

Verluste berücksichtigt werden. In Summe führen diese Effekte zu einer Verminderung der Quanteneffizienz und des Füllfaktors organischer Solarzellen [38, 39, 40]. Der Solarzellen-Wirkungsgrad wird weiterhin durch die Kurzschlussstromdichte und die Leerlaufspannung der Zelle bestimmt. Um die Kurzschlussstromdichte zu erhöhen kann die Bandlücke des photoaktiven Halbleiters verringert werden. Dies gelingt beispielsweise über die Synthese geeigneter DA-Copolymere (siehe Kapitel 2.1.3). Zusätzlich kann durch eine Minimierung der Energiedifferenz (ΔE) zwischen Donor-HOMO und Akzeptor-LUMO der Energieverlust bei der Exzitonentrennung reduziert und somit die Leerlaufspannung der Solarzelle optimiert werden. Unter Berücksichtigung dieser Rahmenbedingungen und der Annahme dass PC₆₁BM als Akzeptormaterial verwendet wird ergibt sich ein maximaler Wirkungsgrad von 10 % für *bulk-heterojunction* Solarzellen [9]. Tatsächlich ist es gelungen durch die Synthese neuartiger Polymere in dieses Effizienz-Regime vorzudringen und es wurden bereits Wirkungsgrade von über 10 % veröffentlicht [41, 42, 43].

2.3 Tandemsolarzellen

Um den Wirkungsgrad von Solarzellen über die diskutierten Grenzen hinaus zu steigern, müssen neue Konzepte angewandt werden. Vorstellbar ist beispielsweise eine Nutzung hochenergetisch angeregter Ladungsträger (*hot carrier*), die Erzeugung mehrerer Elektron-Loch-Paare bei Absorption eines Photons (*multi carrier generation*), *up-conversion* von Photonen oder die Herstellung von Solarzellen mit mehreren Absorberschichten unterschiedlicher Bandlücke (Tandem- oder *multi-junction* Solarzelle). Eine ausführliche Diskussion der Konzepte zur Überwindung des Shockley-Queisser Limits findet sich zum Beispiel in dem Buch „*Third Generation Photovoltaics*“ von Martin A. Green [44]. Besonders interessant für organische Solarzellen ist das Konzept der Tandemsolarzellen, welches im Folgenden näher erläutert wird.

Betrachtet man die in Abbildung 2.17 dargestellten Absorptionsspektren verschiedener Absorberpolymere, so fällt auf, dass diese im Gegensatz zu anorganischen Halbleitern eine so genannte Bandenabsorption aufweisen. Das heißt, es können nicht alle Photonen deren Energie ($E_{ph} = h\nu$) größer als die Bandlücke (E_g) des Halbleiters ist, absorbiert werden. Durch die Integration mehrerer komplementär absorbierender Polymere in einer Solarzelle kann das Absorptionsprofil dieser Solarzelle verbreitert werden, wodurch mehr Photonen zur Energieerzeugung genutzt werden können. Gleichzeitig können die Thermalisierungsverluste bei der Photonenabsorption durch die Verwendung von Halbleitern mit unterschiedlichen Bandlücken reduziert werden.

Insbesondere die Reduktion der Thermalisierungsverluste macht das Konzept der Stapelsolarzelle auch für anorganische Solarzellen attraktiv. Die Leerlaufspannung einer Solarzelle ist hierbei durch die Bandlücke des verwendeten Halbleiters limitiert. Um eine hohe Leerlaufspannung zu erreichen muss demnach ein Halbleiter mit großer Bandlücke verwendet werden. Dies hat jedoch zur Folge, dass nur ein kleiner Anteil der Sonnenstrahlung absorbiert wird und zum Photostrom beitragen kann. Folglich ist die Leistung ($P = UI$) und damit die Effizienz einer solchen Zelle durch den Photostrom limitiert. Wird dagegen ein Halbleiter mit kleiner Bandlücke verwendet, kann ein großer Teil des Sonnenspektrums absorbiert und somit ein hoher Photostrom generiert werden. Allerdings ist in diesem Fall der Wirkungsgrad der Zelle durch die geringe Leerlaufspannung und den damit einhergehenden Thermalisierungsverlusten bei der Absorption hochenergetischer Photonen beschränkt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 2.18 am Beispiel von Galliumindiumarsenid (GaInAs, $E_g = 0,75 \text{ eV}$ [45]) dargestellt. Eine GaInAs-Solarzelle absorbiert einen breiten Bereich des Sonnenspektrums, jedoch kann ein großer Teil der Strahlungsintensität aufgrund von Thermo-

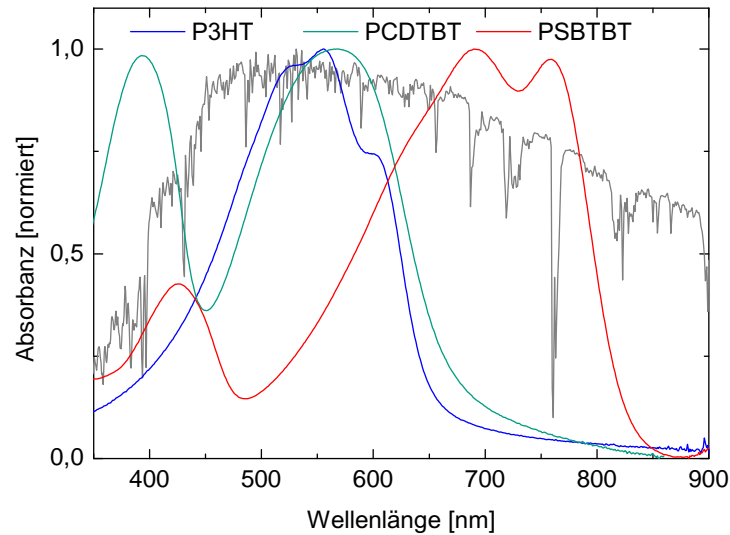


Abbildung 2.17: Absorptionsspektren verschiedener photoaktiver Polymere die in *bulk-heterojunction* Solarzellen verwendet werden. Grau hinterlegt ist der Verlauf des Sonnenspektrum nach ASTM AM 1.5G.

lisierungsverlusten nicht in nutzbare elektrische Energie umgewandelt werden. Der Unterschied zwischen der Strahlungsintensität der Sonne und dem rot gefärbten Verlauf des Halbleiters in Abbildung 2.18(a) beschreibt den Anteil der Thermalisierungsverluste bei der Absorption hochenergetischer Photonen in GaInAs. Diese Verluste können durch die Kombination mehrerer Halbleitermaterialien effektiv vermindert werden. Ein Beispiel hierfür ist die in Abbildung 2.18(b) dargestellte Kombination von GaInP, GaAs und GaInAs. Unter Verwendung dieser Materialien wurde beispielsweise eine Stapelzelle mit einem Wirkungsgrad von 36,9 % realisiert, die damit das Shockley-Queisser Limit für eine Einzelsolarzelle übertrifft [42].

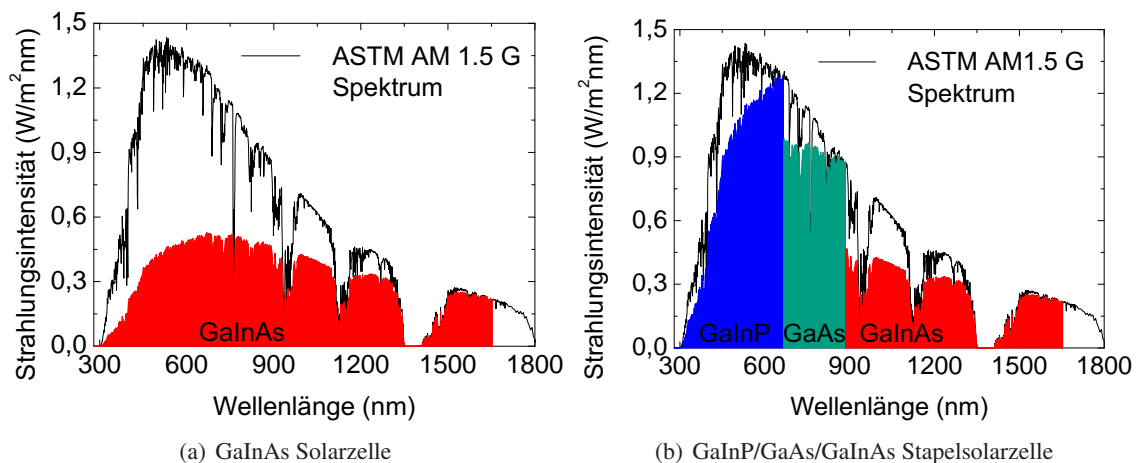


Abbildung 2.18: Idealisierte Absorptionsprofile von GaInAs- und GaInP/GaAs/GaInAs-Solarzellen. Der Unterschied zwischen der Strahlungsintensität des Sonnenspektrums und der Energiekonversion der Halbleiter beschreibt die auftretenden Thermalisierungsverluste bei der Absorption hochenergetischer Photonen.

2.3.1 Elektrische Verschaltung von Tandemsolarzellen

Die in dieser Arbeit behandelten Tandemsolarzellen bestehen grundsätzlich aus zwei Teilsolarzellen, die über einen transparenten Mittelkontakt monolithisch seriell miteinander verschaltet werden. Der entspre-

chende Aufbau und das vereinfachte Bandschema sind in Abbildung 2.19 gezeigt. Die Solarzelle besitzt demnach weiterhin lediglich zwei Elektroden zum Anschluss eines Verbrauchers. Daraus ergeben sich verschiedene Anforderungen an die Tandemsolarzelle. Zunächst müssen die Ladungstransportschichten so gewählt werden, dass ein ausreichendes Potential über die dazwischen liegenden intrinsischen *bulk-heterojunctions* abfällt, um die freien Ladungsträger zu den Kontakten abzuführen. Weiterhin müssen Ladungsträger aus beiden Teilsolarzellen am Mittelkontakt verlustfrei miteinander rekombinieren, um so den Stromfluss durch die Tandemsolarzelle zu ermöglichen. Physikalisch lässt sich ein solcher Kontakt mit Hilfe einer Tunnelodiode realisieren.

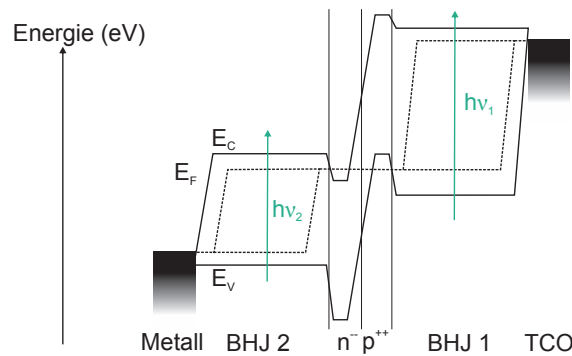


Abbildung 2.19: Schematische Bandstruktur einer Tandemsolarzelle nach [34]. Am Mittelkontakt werden die beiden Teilsolarzellen über eine Tunnelodiode elektrisch seriell miteinander verschaltet.

Wie im Banddiagramm in Abbildung 2.19 dargestellt, besteht eine Tunnelodiode aus zwei entarteten Halbleitern. Diese sind so stark p^{++} bzw. n^{--} dotiert, dass ihre Fermi-niveaus innerhalb des Valenz- bzw. Leitungsbandes liegen. Werden die beiden dotierten Halbleiter in Kontakt gebracht, richten sich die Fermi-niveaus beider Bereiche aneinander aus. Aufgrund der starken Dotierung beider Halbleiter bildet sich an der Kontaktfläche der Materialien eine sehr schmale Energiebarriere aus, die von den Ladungsträgern durchtunnelt werden kann. Auf diese Weise können Elektronen und Löcher ohne Energieverlust an dem Zwischenkontakt beider Teilsolarzellen rekombinieren. Weiterhin sollte der Mittelkontakt eine möglichst geringe Absorption aufweisen, da dort absorbierte Photonen nicht zum Photostrom beitragen. Durch diese Verschaltung ergibt sich das in Abbildung 2.20 skizzierte elektrische Verhalten der Solarzellenkennlinie.

Da die beiden Teilsolarzellen seriell verschaltet sind muss in beiden Teilsolarzellen der gleiche Strom fließen. Werden in den Teilsolarzellen unterschiedliche Photoströme generiert, wird der Strom der Tandemsolarzelle maßgeblich von der schwächeren Subzelle limitiert. Die über den Teilsolarzellen abfallenden Spannungen addieren sich hingegen. Die Spannung der Tandemsolarzelle entspricht also der Summe der Spannungen der Teilsolarzellen ($U_{Tandem} = U_1 + U_2$). Um die Verluste einer seriellen Tandemsolarzelle möglichst gering zu halten, sollten daher beide Teilsolarzellen so hergestellt werden, dass sie im Arbeitspunkt identische Photoströme liefern.

2.3.2 Polymer-Tandemsolarzellen

Im folgenden Abschnitt wird, anhand einiger ausgewählter Veröffentlichungen, ein kurzer Überblick über die Entwicklung seriell verschaltete Polymer-Tandemsolarzellen gegeben. Daneben wird auch an organischen Tandemsolarzellen, basierend auf vakuumsublimierbaren kleinen Molekülen [46, 47, 48], Hybridsystemen [49, 50] oder Farbstoffsolarzellen [51] geforscht, die jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit liegen.

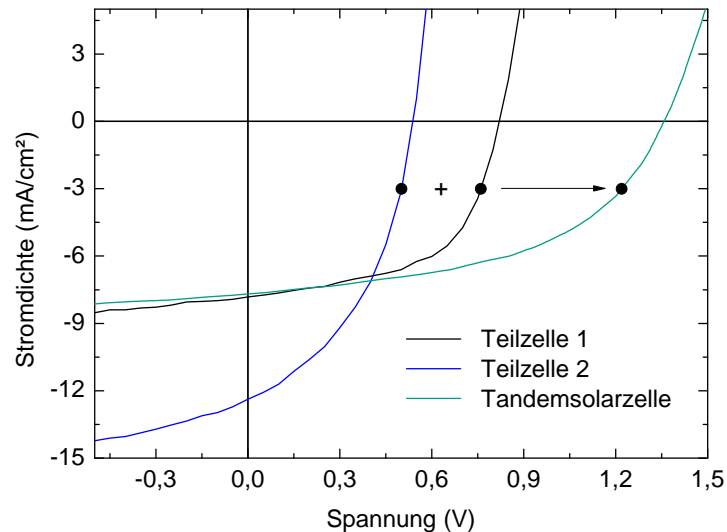


Abbildung 2.20: jU -Kennlinien von zwei Teilsolarzellen und der daraus resultierenden Tandemsolarzelle. Die jU -Kennlinie der Tandemsolarzelle ergibt sich durch die Addition der Spannungswerte der Teilsolarzellen bei identischen Stromwerten.

2007 wurden von der Gruppe um René Janssen Tandem- und Tripel-Solarzellen veröffentlicht, deren Teilsolarzellen mit einem ZnO/PEDOT:PSS-Zwischenkontakt verschaltet wurden. Dabei wurden ZnO-Nanopartikel aus einer Aceton-Dispersion appliziert und eine ph-neutrale PEDOT:PSS-Formulierung verwendet. Die ZnO/PEDOT:PSS-Kombination findet sich bis heute häufig in Tandemsolarzellen, wobei insbesondere ZnO-Nanopartikel in verschiedenen Solarzellen-Architekturen integriert wurden [52]. Ebenfalls im Jahr 2007 wurde aus der Gruppe um Alan Heeger eine Tandemsolarzelle mit einem Wirkungsgrad von über 6,0 % veröffentlicht. Hier wurden Titanoxid als Elektronen- und PEDOT:PSS als Lochtransportschicht verwendet. Mit P3HT und PCDTBT wurden zwei komplementär absorbierende Polymere in dem Bauelement kombiniert und so der hohe Wirkungsgrad erreicht [53]. Am Beispiel des Absorberpolymers PF10TBT wurde 2010 gezeigt, dass Tandemsolarzellen mit zwei identischen Teilsolarzellen einen höheren Wirkungsgrad ($\eta = 4,5\%$) als die zugehörigen optimierten Einzelsolarzellen ($\eta = 4,0\%$) erreichen können. Da PF10TBT-Solarzellen ihre maximale Effizienz bei einer nur 80 nm dicken Absorberschicht erreichen, können zwei dünne Teilsolarzellen in einer Tandemsolarzelle kombiniert werden, um so die Quantenausbeute des Systems zu verbessern. Zur Verschaltung der Teilsolarzellen wurden ZnO-Nanopartikel und ph-neutralisiertes PEDOT:PSS verwendet. Zusätzlich wurde die PEDOT:PSS-Schicht mit einer ultradünnen Nafion-Schicht bedeckt um eine günstige Ausrichtung der Energieniveaus in der Tandemsolarzelle sicher zu stellen [54]. Im gleichen Jahr wurden 4,9 % effiziente Tandemsolarzellen durch die Integration neuentwickelter komplementärer Absorberpolymere in die Architektur der Janssen-Gruppe realisiert [55]. Eine 5,1 % effiziente Tandemsolarzelle wurde 2011 von der Forschergruppe um Yang Yang veröffentlicht. Dabei wurde die invertierte Solarzellenarchitektur gewählt und ein MoO₃/Al/ZnO Zwischenkontakt verwendet. Auch andere Metalloxide wurden evaluiert, wobei die höchsten Wirkungsgrade mit MoO₃ erreicht wurden [56]. Die Verwendung von modifiziertem PEDOT:PSS als Mittelkontakt in Tandemsolarzellen wurde ebenfalls von dieser Gruppe gezeigt. Dazu wurde die PEDOT:PSS-Formulierung durch die Zugabe von Natrium-Styrolsulfonat modifiziert, so dass eine zweite Teilsolarzelle darauf appliziert werden konnte. In Verbindung mit TiO_x als Elektronen-Transportschicht wurde ein Wirkungsgrad von bis zu 7,0 % erreicht [57]. Durch die Entwicklung eines geeigneten rot-absorbierenden Polymers konnten 2012 Tandemsolarzellen mit einem Wirkungs-

grad von 8,6 % realisiert werden. Es wurde ebenfalls die invertierte Architektur und ein Zwischenkontakt, bestehend aus den anfangs diskutierten ZnO-Nanopartikeln und der stabilisierten PEDOT:PSS Formulierung gewählt [58]. Ein ausschließlich Polymer-basierter Zwischenkontakt zur Verschaltung der Teilsolarzellen in einer invertierten Tandemsolarzelle wurde 2012 von dem Team um Bernhard Kippelen publiziert. Zur Anpassung des Elektronentransportniveaus wurde dabei ethoxyliertes Polyethylenimin (PEIE) auf ITO bzw. PEDOT:PSS (Clevios PH1000) abgeschieden. Unter Verwendung komplementärer Absorberpolymere wurden so durchschnittlich 7,5 % effiziente Tandemsolarzellen hergestellt [59]. Dass die Steigerung des Wirkungsgrades von Tandemsolarzellen zu großen Teilen durch die Entwicklung von *low-bandgap* Absorbern gelang, zeigte auch eine Veröffentlichung der Janssen Gruppe aus dem Jahr 2013. Hier wurden, unter Verwendung komplementärer Absorberpolymere, 8,9 % effiziente Tandem- und 9,6 % effiziente Tripelsolarzellen realisiert. Dabei erfolgte die Verschaltung der Tandemsolarzellen über die bereits 2007 publizierte Kombination aus ZnO-Nanopartikeln und ph-neutralem PEDOT:PSS [60]. Ebenfalls basierend auf einer ZnO-Nanopartikel/PEDOT:PSS-Rekombinationszone, wurde von der Gruppe um Yang Yang eine 10,6 % effiziente Tandemsolarzelle publiziert, in der eine P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle mit einem *low-bandgap*-Polymer kombiniert wurde, dessen Absorption bei 900 nm beginnt [61].

3 Herstellung und Charakterisierungsmethoden

In diesem Kapitel werden zunächst die Architekturen organischer Einzel- und Tandemsolarzellen eingeführt und typische Materialien, die für die verschiedenen Elemente der Solarzellen (Elektroden, Ladungstransportschichten oder Licht absorbierende Polymere) verwendet werden, diskutiert (Abschnitt 3.1). Im Anschluss (Abschnitt 3.2) werden die Probengeometrie und die Herstellung der Solarzellen mittels Spincoating, h-dipping und thermischem Verdampfen erläutert. In Abschnitt 3.3 werden Charakterisierungstechniken wie taktile Profilometrie, Mikroskopietechniken sowie Transmissionsspektroskopie erklärt. Die Messaufbauten zur Bestimmung der jU -Kennlinie und der externen Quanteneffizienz der Solarzellen werden in Abschnitt 3.4 vorgestellt.

3.1 Struktur organischer Solarzellen

In dieser Arbeit wurden Einzel- und Tandemsolarzellen in regulärer (ITO-Anode, Metall-Kathode) und invertierter (ITO-Kathode, Metall-Anode) Bauweise hergestellt. Die prinzipiellen Architekturen der vier Solarzellenarten sind schematisch in Abbildung 3.1 gezeigt. Für alle Solarzellen wurde mit leitfähigem, transparentem Indiumzinnoxid (ITO) beschichtetes Borosilikatglas als Trägersubstrat verwendet. Darauf wurde zunächst eine Ladungsträgertransportschicht und eine photoaktive *bulk-heterojunction* appliziert. Für die Herstellung von Tandemsolarzellen wurden darauf weitere funktionale Zwischenschichten sowie eine zweite *bulk-heterojunction* abgeschieden. Zur Kontaktierung der Solarzellen wurden Metallelektroden durch eine Schattenmaske aufgedampft. Im folgenden Abschnitt werden typische Materialien zur Realisierung der unterschiedlichen Funktionen diskutiert.

3.1.1 Frontkontakt

Indiumzinnoxid

Das leitfähige, transparente Oxid (engl. *transparent conductive oxide*, TCO) ITO besteht aus etwa 90 Gew.-% Indium(III)oxid (In_2O_3) und 10 Gew.-% Zinn(IV)oxid (SnO_2). Die hier verwendeten ITO-Substrate wurden von der Firma Shinan SNP bezogen und weisen einen Flächenwiderstand von $13 \pm 2 \Omega/\square$ auf. Gleichzeitig wurde eine Transparenz von über 80 % im sichtbaren Wellenlängenbereich spezifiziert. Das ITO-Glas wurde mittels Photolithographie strukturiert und mit einem Glasschneider auf eine Größe von $16 \times 16 \text{ mm}^2$ zugeschnitten. Die so hergestellten Solarzellensubstrate enthalten acht ITO-Elektroden, von denen jeweils zwei zur Kontaktierung einer Solarzelle genutzt werden. Die Anordnung der ITO-Elektroden wurde so gewählt, dass die Längen der vier Elektrodenpaare identisch sind und sich somit bei der Messung der Solarzellenkennlinie keine Unterschiede zwischen den einzelnen Solarzellen aufgrund unterschiedlicher Kontaktwiderstände ergeben. Die Austrittsarbeit von ITO beträgt etwa 4,4 eV [62, 63], kann jedoch durch eine O_2 -Plasmabehandlung weiter erhöht werden [64, 65, 66].

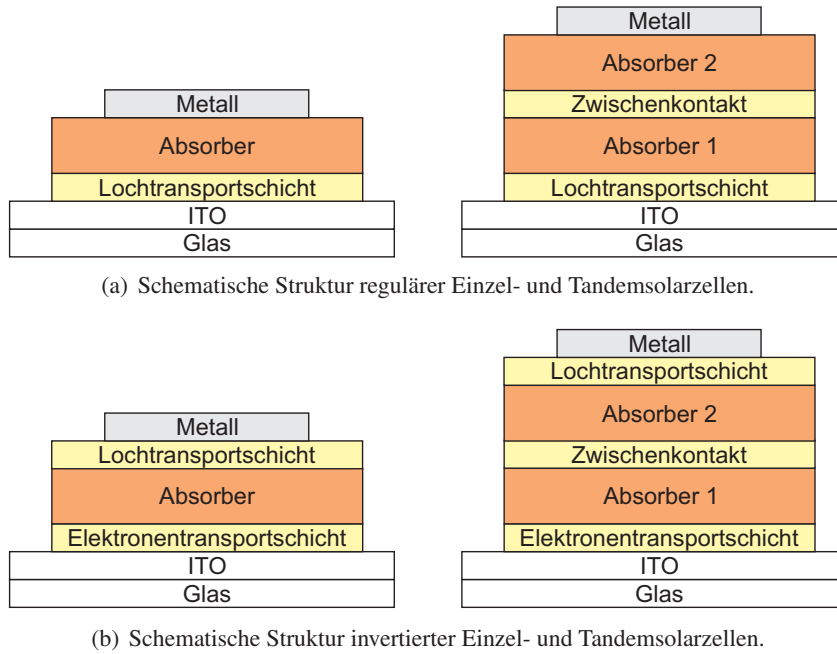


Abbildung 3.1: Architekturen der in dieser Arbeit hergestellten Einzel- und Tandemsolarzellen.

PEDOT:PSS

Das hochleitfähige PEDOT:PSS, dessen Strukturformel in Abbildung 3.2 dargestellt ist, kann ebenfalls als transparente Elektrode verwendet werden [67, 68, 69]. Das leitfähige, positiv geladene Poly-3,4-ethylendioxythiophen (PEDOT) formt in Kombination mit Polystyrolsulfonat (PSS) als Gegenion einen Polyelektrolytkomplex, der eine stabile Dispersion in Wasser ergibt und mittels geeigneter Beschichtungsverfahren appliziert werden kann [70]. Durch die Beimischung des hochsiedenden Lösemittels Dimethylsulfoxid (DMSO) zu der wässrigen Dispersion können sich die Moleküle während der Trocknung des PEDOT:PSS Films in der thermodynamisch günstigsten Position anordnen, was zu einer erhöhten Leitfähigkeit der PEDOT:PSS Schicht führt [70]. Kommerziell erhältlich sind PEDOT:PSS Dispersionen für unterschiedliche Anwendungsgebiete beispielsweise bei der Firma Heraeus unter dem Markennamen ClevisTM. Zur Herstellung hochleitfähiger Elektroden eignen sich unter anderem die Produkte PH500 oder PH750 aus denen sich Polymerfilme mit Leitfähigkeiten von bis zu 330 S/cm beziehungsweise 570 S/cm abscheiden lassen [68].

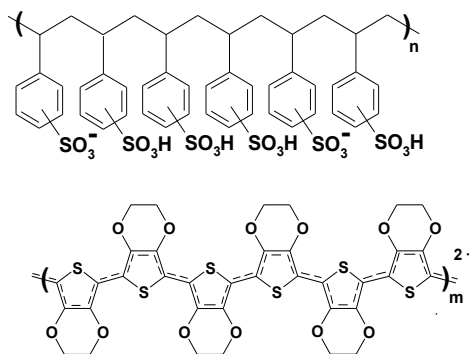


Abbildung 3.2: Strukturformeln von Poly-3,4-ethylendioxythiophen und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) [30].

3.1.2 Ladungsträgertransportschichten

PEDOT:PSS

Wird PEDOT:PSS als Lochtransportschicht verwendet, darf die Leitfähigkeit der Schicht nicht zu hoch sein, um zu verhindern, dass die effektive Zellfläche durch die PEDOT:PSS Schicht vergrößert wird. Für diesen Fall eignet sich das Produkt CleviosTMP VP AI 4083. Wird es ohne weitere Zusätze aus wässriger Dispersion appliziert, bildet sich eine typischerweise 20 nm dicke Schicht mit einer Austrittsarbeit von 5,2 eV [30]. Das Material weist eine Leitfähigkeit zwischen $2 \cdot 10^{-3}$ S/cm und $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm auf.

Molybdän(VI)-oxid

Molybdän(VI)-oxid (MoO_3) wurde von Sigma Aldrich bezogen und liegt als weißes Pulver vor. Dieses kann im Hochvakuum verdampft und so als funktionale Schicht in organische Leuchtdioden (OLEDs) oder Solarzellen eingebracht werden. Durch die Verwendung von MoO_3 als Lochinjektionsschicht konnten beispielsweise OLEDs mit niedriger Einsatzspannung, hoher Elektrolumineszenz-Effizienz und guter Lebensdauer hergestellt werden [71, 72]. Weiterhin lässt sich MoO_3 in der Generationszone von Stapel-OLEDs verwenden [73]. Im Bereich der organischen Photovoltaik wird MoO_3 als Lochextraktionsschicht [74, 75] oder zur Realisierung der Rekombinationszone in Tandemsolarzellen verwendet [76, 77]. Mittels Photoelektronenspektroskopie wurde gezeigt, dass das Leitungsband von MoO_3 bei etwa -6,7 eV und das Valenzband bei -9,7 eV liegt [78, 79]. Damit ist MoO_3 ein Elektronen-leitendes Material. Aufgrund seines tief liegenden Fermi-niveaus kann es jedoch in organischen Solarzellen den benötigten Potentialabfall über der intrinsischen *bulk-heterojunction* induzieren und zur Extraktion von Löchern verwendet werden. Der Löcher-getragene Strom auf dem Polymer wird in einen Elektronen getragenen Strom im MoO_3 umgewandelt.

Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein II-VI Verbindungshalbleiter mit einer Bandlücke von 3,3 eV [80]. Es handelt sich um einen direkten Halbleiter, dessen Valenzband bei -7,5 eV und Leitungsband bei -4,2 eV liegt. Aufgrund seines intrinsischen Elektronen-leitenden Charakters kann ZnO in organischen Solarzellen als Elektronentransportschicht verwendet werden. So lassen sich beispielsweise invertierte Solarzellen [81] oder Solarzellen mit stabiler Metallelektrode realisieren [82]. Zur Applikation von ZnO -Schichten aus der Flüssigphase eignen sich dabei sowohl Nanopartikel-Dispersionen [52] als auch Präkursor-basierte Verfahren [75, 83]. Durch eine zusätzliche extrinsische Dotierung mit Aluminium (ZnO:Al) kann die Leitfähigkeit von ZnO weiter gesteigert werden, so dass ZnO:Al -Sputterschichten beispielsweise in Kupfer, Indium, Gallium, Diselenid (CIGS) Solarzellen als transparente Elektrode verwendet werden.

3.1.3 Donor- und Akzeptormaterialien

Im folgenden Abschnitt werden die zur Lichtabsorption verwendeten Polymere P3HT, PCDTBT und PSBTBT, deren Strukturformeln in Abbildung 3.3 gezeigt sind, beschrieben. Die optoelektronischen Eigenschaften der Polymere sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. In organischen Solarzellen werden die Polymere zur Trennung der photoinduzierten Exzitonen mit den in Abbildung 3.4 dargestellten Methanofulleren-Derivaten gemischt, deren Eigenschaften ebenfalls diskutiert werden.

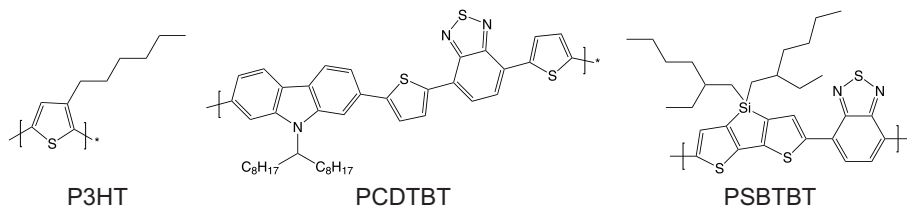


Abbildung 3.3: Strukturformeln der Absorberpolymere P3HT, PCDTBT und PSBTBT.

Tabelle 3.1: Energieniveaus, Feldeffekttransistor-Mobilität und Bandlücke der lichtabsorbierenden Polymere.

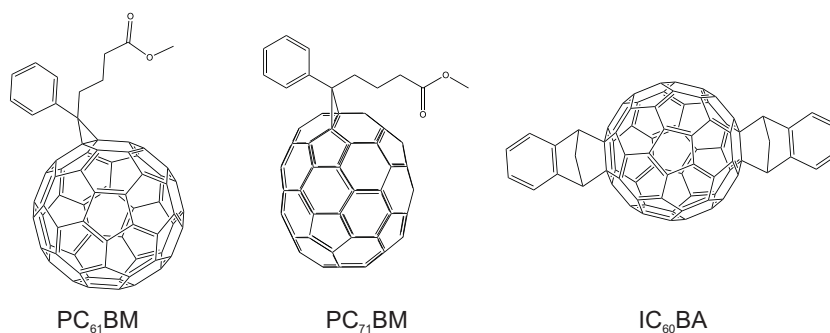
	HOMO (eV)	LUMO (eV)	μ_h (FET) (cm^2/Vs)	E_g (eV)	Quelle
P3HT	-5,1	-3,2	bis zu 0,1	1,9	[9, 84]
PCDTBT	-5,5	-3,6	$1,5 \times 10^{-4}$	1,9	[85, 86]
PSBTBT	-5,05	-3,27	3×10^{-3}	1,45	[87]

Polythiophen

Poly(3-hexylthiophen) (P3HT) wird mit Abstand am häufigsten zur Lichtabsorption in Polymersolarzellen verwendet. Trotz seiner relativ einfachen Struktur (Abbildung 3.3) weist die Effizienz P3HT-basierter Solarzellen eine breite Varianz auf. In einer Studie von M.T. Dang et al. wurden 579 wissenschaftliche Publikationen der Jahre 2002-2010, die sich mit P3HT beschäftigen, analysiert [88]. Dabei wurde deutlich, dass bis in die jüngste Vergangenheit sowohl P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad unter 1 % als auch über 5 % publiziert wurden. Einflussfaktoren sind unter anderem die Reinheit des Polymers, das Molekulargewicht und die Polydispersität - Eigenschaften die von Hersteller zu Hersteller und sogar von Charge zu Charge variieren können [89]. Weitere wichtige Größen bei der Herstellung von P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen sind das Polymer-Fulleren-Verhältnis, das Lösemittel oder die thermische Nachbehandlung des applizierten Films [90, 91, 92]. Nicht zuletzt spielt die Wahl des Akzeptormaterials eine wichtige Rolle. So konnten durch den Austausch von PC₆₁BM durch Indene-C₆₀-Bisaddukt (IC₆₀BA) Solarzellen mit einer Leerlaufspannung über 800 mV und einer Effizienz von über 6 % hergestellt werden [93].

Polycarbazol

Das Polycarbazol-Derivat Poly[N-9'-heptadecanyl-2,7-carbazole-alt-5,5-(4',7'-di-2-thienyl-2',1',3'-benzothiadiazole)] (PCDTBT) wurde 2007 von N. Blouin et al. vorgestellt [85]. Dabei handelt es sich um ein DA-Polymer mit mittlerer Bandlücke das speziell für den Einsatz in organischen Solarzellen entwickelt wurde. Es besitzt zwei Absorptionsbanden um 390 nm und 576 nm und eine Bandlücke von etwa 1,9 eV.

Abbildung 3.4: Strukturformeln der Fullenderivate PC₆₁BM, PC₇₁BM und IC₆₀BA.

Aufgrund des tiefliegenden HOMO-Niveaus ($E_{\text{HOMO}} = -5,5 \text{ eV}$) von PCDTBT weisen PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen eine hohe Leerlaufspannung von über 850 mV auf. Weiterhin wurde eine sehr hohe interne Quanteneffizienz in PCDTBT:PC₇₁BM Solarzellen nachgewiesen, die zwischen 400 nm und 600 nm bei über 90 % liegt [94]. Durch eine optimierten Zellarchitektur und eine geeignete Antireflexionsbeschichtung konnte mit diesem Material ein Solarzellenwirkungsgrad von über 7 % realisiert werden [95]. Die höchsten Wirkungsgrade wurden dabei mit PCDTBT:PC₇₁BM Schichten unter 100 nm erreicht, da bei dickeren Schichten insbesondere der Füllfaktor abnimmt und die Zelleffizienz limitiert [95].

Copolymer mit kleiner Bandlücke

Das Copolymer Poly[(4,4'-bis(2-ethylhexyl)dithieno[3,2-b:2',3'-d]silole)-2,6-diyl-alt-(2,1,3-benzo-thiadiazole)-4,7-diyl] (PSBTBT) weist eine kleine Bandlücke von etwa 1,45 eV und eine Absorption ab 855 nm auf. 2008 wurde es von Jianhui Hou et al. publiziert, wobei PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen einen Wirkungsgrad von 5,1 % zeigten [87]. Neben der breitbandigen Absorption werden die hohe Lochbeweglichkeit ($\mu_h \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) und eine kristalline Anordnung der Polymere bei der Trocknung des Films als Gründe für die gute Performance angeführt [96, 97, 98]. Wie aus den Absorptionsspektren hervorgeht ist PSBTBT aufgrund seiner rot verschobenen Absorption und dem damit geringen Überlapp mit der Absorption von P3HT und PCDTBT besonders gut für die Verwendung in Tandemsolarzellen geeignet. So erreichen Tandemsolarzellen aus P3HT:IC₆₀BA- und PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzellen eine Effizienz von bis zu 7 % [99].

Methanofulleren-Derivate

Schon in der ersten veröffentlichten *bulk-heterojunction*-Solarzelle wurde das Methanofullenderivat [6,6]-Phenyl-C₆₁-Butylsäuremethylester (PC₆₁BM) als Akzeptor verwendet [25]. Seitdem hat es sich fest als Akzeptor etabliert und ist eines der am häufigsten in organischen Solarzellen verwendeten Materialien. Erst 2003 wurde von M.M. Wienk et al. mit [6,6]-Phenyl-C₇₁-Butylsäuremethylester (PC₇₁BM) ein weiteres effizientes Akzeptormaterial eingeführt [100]. PC₇₁BM weist im Vergleich zu PC₆₁BM eine stärkere Absorption in sichtbaren Wellenlängenbereich auf und kann so zu einem erhöhten Photostrom beitragen. In dem zitierten Beispiel konnte der Photostrom einer optimierten MDOMO-PPV/PC₆₁BM-Solarzelle um über 50 % gesteigert werden, indem PC₆₁BM durch PC₇₁BM ersetzt wurde. Mit Inden-C₆₀-Bisaddukt (IC₆₀BA) wurde 2010 ein drittes Derivat publiziert, mit dem sich hohe Solarzelleneffizienzen erzielen lassen [101]. Während sein Absorptionsspektrum dem von PC₆₁BM ähnelt, ist sein LUMO-Niveau gegenüber dem von PC₆₁BM um etwa 0,2 eV nach oben verschoben. Damit kann der bei der Exzitonendissoziation auftretende Energieverlust für Materialsysteme mit großer Energiedifferenz zwischen Donor- und Fulleren-LUMO (ΔE) verringert und somit die Leerlaufspannung der *bulk-heterojunction* Solarzelle gesteigert werden. So wurden beispielsweise P3HT:IC₆₀BA Solarzellen mit einer Leerlaufspannung von 840 mV und einem Wirkungsgrad von 6,5 % veröffentlicht [93], während die typische Leerlaufspannung von P3HT:PC₆₁BM Solarzellen etwa 600 mV beträgt. Ist die Energiedifferenz ΔE jedoch bereits gering, kann die Verwendung von IC₆₀BA dazu führen, dass die Exzitonen nicht mehr effizient getrennt werden können und somit der Solarzellenwirkungsgrad vermindert wird. Dementsprechend sollte für jedes Donor-Polymer der energetisch günstigste Akzeptor ausgewählt werden, um eine möglichst hohe Effizienz zu erzielen. Alle drei Methanofulleren-Derivate sind kommerziell erhältlich und wurden von der Firma Solenne BV bezogen.

3.1.4 Metallelektroden

Die Wahl der metallischen Elektrode hängt von der Solarzellenarchitektur ab. Werden Solarzellen im regulären Aufbau hergestellt, muss ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit verwendet werden, um eine gute Extraktion der Elektronen und einen ausreichenden Potentialabfall über der intrinsischen *bulk-heterojunction* sicher zu stellen. Geeignet sind zum Beispiel Kalzium, Samarium oder Magnesium [102]. Allerdings nimmt die Reaktivität der Metalle mit abnehmender Austrittsarbeit zu, so dass diese Materialien sehr leicht mit Sauerstoff reagieren und isolierende Metalloxide bilden. Um dies zu verhindern wird zusätzlich eine Deckschicht aus einem weniger reaktiven Metall aufgedampft und die Proben werden zwischen Glas verkapselt, wenn sie an Luft vermessen werden sollen. Als Metallelektrode wird in dieser Arbeit im regulären Aufbau in der Regel eine 20 nm dicke Kalzium-Schicht und eine 200 nm dicke Aluminium-Schutzschicht verwendet. Zur Verkapselung der Solarzelle wird ein Deckglas mit dem Zwei-Komponenten-Klebstoff UHU Endfest 300 auf die aktive Zellefläche geklebt. Werden dagegen invertierte Solarzellen hergestellt, so wird eine Metallelektrode mit hoher Austrittsarbeit benötigt. Beispiele hierfür sind Gold, Silber oder Aluminium [102]. Da der Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* zumeist durch eine geeignete Lochextraktionsschicht wie PEO:DOT:PSS oder MoO_3 gewährleistet wird, wurden invertierte Solarzellen in dieser Arbeit in der Regel mit einer Aluminium- oder Silberanode abgeschlossen.

3.2 Herstellung organischer Solarzellen

Organische Halbleiterschichten weisen typischerweise eine Dicke von wenigen Nanometern auf und sind daher besonders anfällig gegen Verschmutzung. So können organische Solarzellen schon durch wenige Staubpartikel zerstört werden. Die Herstellung der Bauelemente erfolgt daher in einem Reinraumlabor am Lichttechnischen Institut. Dieses ist in drei Bereiche der Reinraumklassen 100.000, 10.000 und 1.000 aufgeteilt. Grobe Arbeiten, wie das Zuschneiden der Glassubstrate erfolgen dabei in dem Chemiebereich der Klasse 100.000, während Lithographieprozesse, *Spincoating* oder die Reinigung der Substrate in dem saubersten Bereich der Klasse 1.000 durchgeführt werden. Da viele organische Halbleitermaterialien empfindlich gegenüber Sauerstoff und Wasser sind, erfolgt die Applikation der funktionalen Schichten in der Regel unter trockener Stickstoffatmosphäre ($<1 \text{ ppm O}_2$, $<1 \text{ ppm H}_2\text{O}$) in Handschuhboxen. Dabei stehen sowohl Methoden zur Applikation von Lösungen als auch eine Aufdampfanlage zur Vakuumsublimation unter Schutzgasatmosphäre zur Verfügung. Die *jU*-Kennlinien zur elektrischen Charakterisierung der Solarzellen werden ebenfalls in einer Handschuhbox aufgenommen, so dass die Bauelemente vor der Messung nicht verkapselt werden müssen.

Abbildung 3.5 zeigt schematisch die Schritte zur Herstellung einer einfachen *bulk-heterojunction* Solarzelle. Zunächst werden die ITO beschichteten Glassubstrate für jeweils etwa 15 Minuten mit Aceton und Isopropanol in einem Ultraschallbad gereinigt und anschließend für zwei Minuten einem Sauerstoffplasma ausgesetzt. Durch die Plasmabehandlung werden letzte Rückstände organischer Materialien verbrannt und die ITO-Oberfläche wird durch die Anlagerung von Sauerstoffmolekülen polarisiert. Danach werden die gereinigten Substrate in eine Handschuhbox eingeschleust, so dass die weitere Herstellung sowie die Charakterisierung der Bauelemente unter Stickstoffatmosphäre erfolgen kann. Auf die sauberen ITO-Substrate wird zunächst eine Ladungsträgertransportschicht aufgebracht. Im regulären Aufbau wird meistens PEO:DOT:PSS, im invertierten Aufbau ZnO gewählt. Beides kann aus der Flüssigphase mittels *Spincoating* oder per Rakelverfahren erfolgen. Auf der Ladungstransportschicht wird, ebenfalls aus einer Lösung, die

bulk-heterojunction appliziert. Anschließend werden die ITO-Kontakte durch Kratzen freigelegt und Metallkontakte durch eine Schattenmaske aufgedampft. Die Zellflächen von $10,5 \text{ mm}^2$ werden dabei durch den Überlapp der beiden Elektroden definiert.

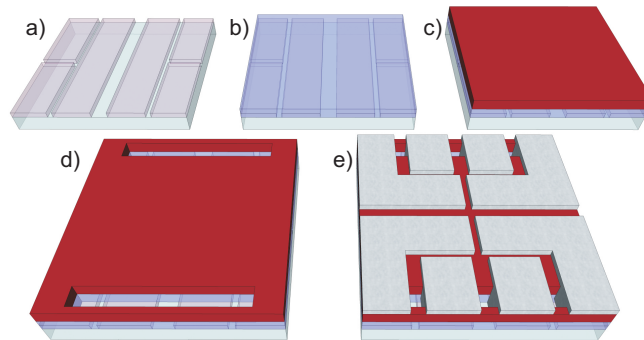


Abbildung 3.5: Typische Schritte zur Herstellung einfacher organischer Solarzellen. (a) ITO-Struktur auf einem Glassubstrat zur Herstellung von vier Solarzellen. (b) Eine Ladungstransportschicht (z.B. PEDOT:PSS oder ZnO) und (c) die Absorberschicht werden flächig auf dem Substrat appliziert. (d) Durch mechanisches Strukturieren werden die mittleren ITO-Kontakte zur Kontaktierung der Anode freigelegt. (e) Die Metallelektroden werden über eine Schattenmaske definiert thermisch aufgedampft. Die Zellflächen von jeweils $10,5 \text{ mm}^2$ werden durch den Überlapp von ITO-Anode und Metall-Kathode definiert.

3.2.1 Nassfilmapplikation

Spincoating

Spincoating ist ein in der Halbleiterindustrie etabliertes Verfahren zur Applikation ultradünner Schichten. Dabei wird das zu beschichtende Material in einem Lösemittel gelöst und die Flüssigkeit auf das Substrat aufgebracht. Anschließend wird das Substrat mit einer Geschwindigkeit zwischen 800 und 5000 Umdrehungen pro Minute (U/min) in Rotation versetzt. Durch die auftretenden Fliehkräfte verteilt sich die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat und es bildet sich eine homogene Schicht auf der gesamten Fläche. Die Dicke des Films hängt dabei von dem Feststoffanteil in der Lösung und der gewählten Rotationsgeschwindigkeit ab. Nachdem das Lösemittel verdampft ist, bleibt auf dem gesamten Substrat eine gleichmäßig dicke Schicht zurück. *Spincoating* ist demnach ein flächiges Beschichtungsverfahren mit dem sich keine definierten Strukturen auf die Probe aufbringen lassen. Sollen mehrere Materialien mittels *Spincoating* übereinander beschichtet werden, so muss darauf geachtet werden, dass die verwendete Lösung die bereits applizierten Schichten nicht wieder ablöst. Während dieser Arbeit standen ein in einer mit trockener Stickstoffatmosphäre gefüllten Handschuhbox integrierter *Spincoater* vom Typ RC5 der Firma Suss Microtec sowie ein M-Spin 150/200 der Firma Ramgraber an Luft zur Verfügung.

Horizontal dipping

Horizontal dipping (h-dipping) ist ein Verfahren mit dem keilförmige Schichten aus der Flüssigphase appliziert werden können, wodurch es sich grundsätzlich von dem *Spincoating* unterscheidet, bei dem Schichten konstanter Dicke appliziert werden. Diese Beschichtungsmethode wurde bereits erfolgreich zur Herstellung von OLEDs [103], organischen Solarzellen [104, 105] und organischen Lasern eingesetzt [106]. Grundsätzlich wird beim *h-dipping* ein runder Metallstab in einem definierten Abstand über der Probe bewegt. Die zu applizierende Lösung wird dabei nicht direkt auf die Probe aufgebracht, sondern in den Spalt zwischen

Metallstab und Probe injiziert. Aufgrund des Kapillareffekts bildet die Lösung einen Meniskus zwischen Probe und Metallstab. Bei der Bewegung des Metallstabs über der Probe wird der Meniskus nachgezogen und hinterlässt einen Nassfilm beziehungsweise nach der Trocknung das applizierte Material. Das *h-dipping* Verfahren ist schematisch in Abbildung 3.6 dargestellt.

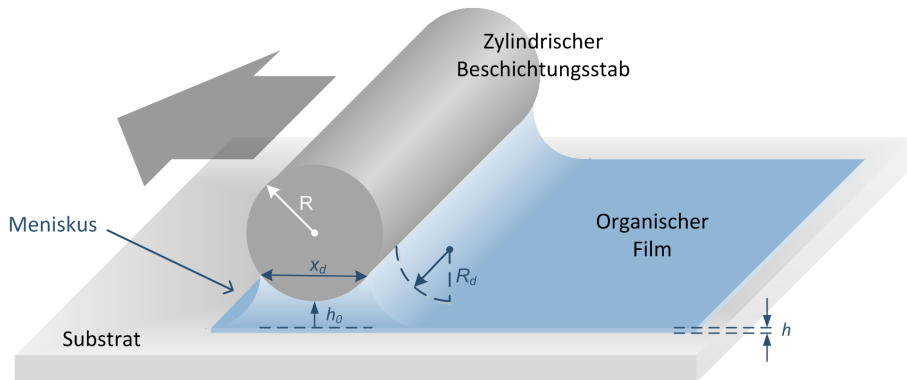


Abbildung 3.6: Schematischer Ablauf des *h-dipping* Verfahrens. Eine Lösung wird in den Spalt zwischen Substrat und Beschichtungsstab eingebracht und formt einen Meniskus zwischen Probe und Stab. Durch die Bewegung des Stabes über der Probe wird der Meniskus über die Probe gezogen und hinterlässt eine Schicht, deren Dicke von der Beschichtungsgeschwindigkeit abhängt [107].

Die Dicke des resultierenden Nass- bzw. Trockenfilms hängt dabei maßgeblich von der Kapillarzahl C_a der Lösung sowie den geometrischen Eigenschaften des Aufbaus ab. Die Kapillarzahl ergibt sich über $C_a = \mu v / \sigma$ aus der Viskosität μ , der Oberflächenspannung σ und der Beschichtungsgeschwindigkeit v . Für kleine Kapillarzahlen ($C_a \ll 1$) kann die Dicke des trockenen Films h über folgende Gleichung berechnet werden [105]:

$$h = 1,34 \cdot \left(\frac{\mu v}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k \quad (3.1)$$

Dabei ist R_d der Radius des Meniskus und k das Verhältnis zwischen Nass- und Trockenfilm. R_d wiederum ergibt sich aus dem Radius R des Beschichtungsstabes, der Höhe h_0 des Stabes über der Probe und der Meniskusbreite x_d . Da sich R_d bei der Verwendung einer konstanten Materialmenge während der Beschichtung nicht ändert kann die Gleichung 3.1 folgendermaßen vereinfacht werden:

$$h = 1,34 \cdot v^{2/3} \cdot c_{Material} \quad (3.2)$$

$$c_{Material} = \left(\frac{\mu}{\sigma}\right)^{2/3} \cdot R_d \cdot k \approx \text{konstant} \quad (3.3)$$

Die Materialkonstante $c_{Material}$ kann bestimmt werden, indem ein Substrat mit konstanter Geschwindigkeit beschichtet und die resultierende Schichtdicke gemessen wird. Mit einem bekannten $c_{Material}$ kann die Schichtdicke für beliebige weitere Geschwindigkeiten v berechnet werden. Wird die Geschwindigkeit während des Filmauftrags in gleichbleibenden Zeitabschnitten exponentiell erhöht, ergibt sich ein Keil mit linear zunehmender Dicke auf dem Substrat. Das Substrat kann zusätzlich während der Beschichtung erhitzt werden, um eine schnelle Trocknung herbei zu führen und ein Verlaufen des Nassfilms zu verhindern. Zur Applikation keilförmiger Schichten stehen am LTI wiederum zwei Aufbauten zur Verfügung von denen einer in einer Handschuhbox integriert ist.

3.2.2 Thermisches Verdampfen

Eine weitere etablierte Methode zum Aufbringen dünner Schichten ist das thermische Verdampfen von Metallen oder kleinen Molekülen. Dabei werden die Substrate kopfüber in einen Vakuumrezipienten gehängt und mit einer Schattenmaske bedeckt, so dass lediglich die freibleibenden Flächen beschichtet werden. Damit ermöglicht das thermische Verdampfen im Gegensatz zum *Spincoating* oder *h-dipping* eine selektive Beschichtung der Proben. Das zu verdampfende Material wird in einen Tiegel oder ein Schiffchen am Boden der Anlage eingefüllt und der Vakuumrezipient anschließend evakuiert. Die Aufdampfanlage ist dabei an eine Handschuhbox angeschlossen und wird unter Stickstoff-Schutzgas Atmosphäre beladen. Durch die Verwendung eines dreistufigen Pumpsystems (Drehschieberpumpe, Turbomolekularpumpe und Cryo-Pumpe) wird ein Arbeitsdruck von etwa 10^{-6} mbar erreicht. Aufgrund des niedrigen Drucks in der Vakuumkammer werden Schmelz- und Siedepunkt der zu verdampfenden Materialien verringert und die mittlere freie Weglänge der sublimierten Moleküle erhöht. Die hier verwendete Aufdampfanlage von Typ Lesker Spectros ist mit zwei Metallquellen und vier Effusionszellen für organische Materialien ausgestattet. Während in den Effusionszellen Quarz- oder Aluminiumoxidtiegel über Heizspulen erwärmt werden, werden Metalle aus stromgeregelten Widerstandsverdampfern sublimiert. Weiterhin bietet das System die Möglichkeit zwei Materialien parallel aus unterschiedlichen Quellen zu verdampfen und dabei eine definierte Materialvermischung einzustellen. Nach dem Verdampfen kondensieren die gasförmigen Moleküle an der Probenoberfläche, so dass dort eine Schicht aufwächst. Zur Kontrolle der Schichtdicke wird die Aufdampftrate mit einem Schwingquarz gemessen. Weiterhin werden die Proben während des Aufdampfens in Rotation versetzt, was die Homogenität der Schicht über der gesamten Beschichtungsfläche von 10 cm x 10 cm erhöht.

3.3 Materialcharakterisierung

3.3.1 Taktile Profilometrie

Zur Messung dünner Schichten wurde ein taktiles Profilometer von Typ Dektak XT der Firma Bruker verwendet. Dabei wird mit einer Pinzette mechanisch durch die zu messenden Schichten gekratzt und die Oberfläche mit einer Diamantnadel (*Stylus*) mit einem sehr kleinen Spitzenradius abgetastet. Der *Stylus* wird dabei über den Kratzer geführt und das Oberflächenprofil aufgenommen, so dass sich die Tiefe des Kratzers aus den Messdaten ableiten lässt. Außerdem lassen sich aus der Oberflächenmessung zusätzliche Informationen wie die Oberflächenrauheit ableiten, indem mehrere Messungen an aufeinanderfolgenden Stellen durchgeführt werden. Während der Messung muss jedoch sicher gestellt werden, dass die zu untersuchende Oberfläche nicht zu weich ist und der *Stylus* diese während der Messung nicht beschädigt. Sollen weiche Oberflächen gemessen werden kann zusätzlich eine metallische Schutzschicht aufgedampft werden, deren Dicke jedoch zusätzlich bei der Messung berücksichtigt werden muss. Die Messstrecke beträgt bei der taktilen Profilometrie typischerweise einige Millimeter pro Scan.

3.3.2 Rasterkraftmikroskopie

Bei der Rasterkraftmikroskopie (engl. *Atomic Force Microscopy*) (AFM) wird die Probenoberfläche mit einer sehr feinen Messspitze (engl. *tip*), die an einem Federbalken (*Cantilever*) befestigt ist, abgetastet und ein zweidimensionales Oberflächenprofil erstellt. Dazu wird der *Cantilever* mit einem Laserstrahl beleuchtet und der reflektierte Strahl mit einer Photodiode detektiert. Durch die *tip*-Probe-Interaktion wird der *Can-*

tiler ausgelenkt und die dabei entstehende Änderung der Laserreflexion gemessen. Die Verbiegung des *Cantilevers* kann dabei durch die Topographie der Probenoberfläche sowie durch atomare Kräfte (z.B. van-der-Waals oder Kapillarkräfte) bei der *tip*-Probe-Wechselwirkung verursacht werden. Das detektierte Signal ist demnach eine Überlagerung zwischen Probentopographie und *tip*-Probe-Wechselwirkung. Zur Abbildung unterschiedlicher Probenoberflächen wurde der *intermittent contact mode* gewählt. Dabei wird der *Cantilever* bei einer festen Frequenz nahe seiner Eigenfrequenz angeregt. Aufgrund der bereits erwähnten *tip*-Probe-Wechselwirkungen ändert sich die Eigenfrequenz des *Cantilevers* wenn er in die Nähe der Probenoberfläche gebracht wird. Damit ändert sich ebenfalls die Schwingungsamplitude des Federbalkens, die als Regelgröße verwendet wird. Das heißt, dass die Schwingungsamplitude über einen Regelkreis konstant gehalten wird, indem der Abstand des *Cantilevers* zur Probenoberfläche angepasst wird. Aus der Abbildung der Probenoberfläche lässt sich mit Hilfe einer Analysesoftware die Oberflächenrauheit berechnen. Die quadratische Rauheit R_q errechnet sich dabei aus dem Mittel der Abweichungsquadrate der Messpunkte von der Mittellinie:

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2} \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop von Typ Nanowizard II der Firma JPK Instruments AG verwendet. Die Messdaten wurden mit der zugehörigen Software der Firma JPK Instruments AG sowie der frei verfügbaren Auswertesoftware Gwyddion analysiert.

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Eine weitere Methode zur hochauflösenden Betrachtung von Oberflächen ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM). Die Probe wird dabei mit einem über ein magnetisches Linsensystem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Das Auftreffen des Elektronenstrahls auf der Oberfläche führt zu der Emission von Sekundärelektronen aus dem Probenmaterial. Die Sekundärelektronen werden unter einem definierten Winkel zum eintreffenden Strahl detektiert. Die unterschiedlichen gemessenen Intensitäten werden in einer Grauskala abgebildet, wodurch ein Bild der Probe entsteht. Dieses ist wiederum abhängig von der Topographie sowie der Materialzusammensetzung. Die zu untersuchenden Proben müssen jedoch eine gewisse Leitfähigkeit aufweisen, da der Elektronenbeschuss sonst zum Aufbau elektrischer Ladungen an der Oberfläche führt, welche das Bild der Sekundärelektronen überlagern.

3.3.4 Transmissionsspektroskopie

Zur Messung der Absorption dünner Schichten wurde das UV/VIS/NIR Transmissions- und Reflexionsphotospektrometer Lambda 1050 von der Firma Perkin Elmer verwendet. Dieses ermöglicht kontinuierliche Messungen vom infraroten bis zum ultravioletten Spektralbereich. Grundsätzlich gibt es zwei Möglichkeiten zur Messung der Absorption: Im ersten Fall wird ein paralleler Strahlengang verwendet. Die relativen Intensitäten der beiden Strahlen werden zunächst ohne Probe gemessen und das System somit kalibriert. Anschließend wird die zu untersuchende Probe in den Strahlengang gebracht, während der zweite Strahl als Referenz dient. Aus dem Vergleich der Intensitäten der Strahlen errechnet sich die Transmission der Probe in Prozent. Allerdings werden bei dieser Messung auftretende Verluste aufgrund von Reflexion oder Streuung nicht berücksichtigt. Durch die Verwendung einer Ulbricht-Kugel können die Anteile des reflektierten

oder gestreuten Lichtes ebenfalls ermittelt werden. Diese hat gegenüber dem Kugeldurchmesser kleine Öffnungen für Strahlengang und Detektor. Sie ist mit einem wellenlängenunabhängig gut streuenden Material beschichtet, so dass das zu messende Licht mehrfach reflektiert wird, bevor es auf den Detektor trifft. Die gemessene Transmission T besteht demnach aus dem direkt transmittiertem, sowie dem diffus gestreutem Anteil des eintreffenden Lichtstrahls. Wird die Probe hinter der Ulbricht-Kugel in den Strahlengang gebracht kann der Anteil der Reflexion R ermittelt werden. Üblicherweise wird ein unbeschichtetes Substrat als Referenzprobe verwendet, um den Einfluss des Substrates auf die Messung zu bestimmen. Unberücksichtigte Interferenzeffekte können jedoch dennoch zu einem verfälschtem Messergebnisses führen. Bei dieser Methode kann die Absorption A der Probe aus beiden Messungen berechnet werden.

$$A = 1 - T - R \quad (3.5)$$

Der Absorptionskoeffizient des Materials kann bei bekannter Schichtdicke d über folgende Gleichung berechnet werden:

$$\alpha = -\frac{\ln(1 - T - R)}{d} \quad (3.6)$$

3.4 Solarzellencharakterisierung

3.4.1 Aufnahme der jU -Kennlinie

Zur Bestimmung des Solarzellenwirkungsgrades und der weiteren Kenngrößen wie Füllfaktor, Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte wird die jU -Kennlinie der Solarzelle gemessen [108, 109]. Der dazu verwendete Messaufbau ist in einer Handschuhbox integriert, so dass keine Verkapselung der Solarzellen nötig ist. Während der Messung wird die Solarzelle mit einem Solarsimulator beleuchtet und die Hell-Kennlinie in einem frei wählbaren Spannungsbereich aufgenommen. Im Anschluss daran wird die Zelle abgeschattet und die Dunkel-Kennlinie ohne Beleuchtung aufgenommen. Es wurde ein 300 W-Solarsimulator der Firma Oriel mit einer Xenon-Lampe und einem ASTM AM 1.5G Filter im Strahlengang verwendet. Die elektrischen Messungen wurden mit einer Keithley 238 *Source Meter Unit* und einer selbst entwickelten Software durchgeführt.

Zur korrekten Bestimmung des Wirkungsgrades der Solarzelle müssen die Zellfläche, die Bestrahlungsintensität und das Spektrum der Lichtquelle bekannt sein. Da die Effizienz der Lichtumwandlung wellenlängenabhängig ist, sollte das Spektrum der Lichtquelle möglichst gut mit dem Sonnenspektrum nach ASTM AM 1.5G übereinstimmen. Daher wird das Spektrum des Solarsimulators vor der Messung mit einem kalibriertem Spektrometer aufgenommen und mit dem Normspektrum verglichen. Durch eine Anpassung der Leistung, mit der der Solarsimulator betrieben wird, werden die beiden Spektren im relevanten Wellenlängenbereich, also dem spektralem Bereich in dem die zu untersuchende Solarzelle Licht absorbiert, in Einklang gebracht. Ein Vergleich der beiden Spektren ist in Abbildung 3.7 gezeigt.

3.4.2 Externe Quanteneffizienz

Während die Solarzelle bei der Messung unter dem Solarsimulator mit weißem Licht beleuchtet wird, wird sie bei der Messung der externen Quanteneffizienz (EQE) mit monochromatischem Licht beleuchtet und so die wellenlängenabhängige Umwandlungseffizienz von eintreffenden Photonen in nutzbare Elektronen

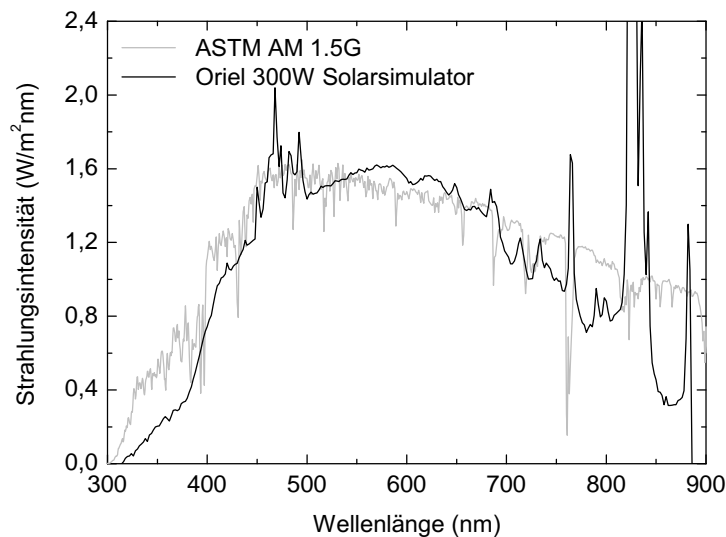


Abbildung 3.7: Spektrum des Oriel 300W-Solarsimulators im Vergleich mit dem ASTM AM 1.5G Normspektrum.

ermittelt. Der dazu verwendete Messaufbau besteht aus den folgenden Komponenten: Eine 450 Watt Xenon-Lampe dient als breitbandige Lichtquelle. Der Lichtstrahl wird über einen optischen *Chopper* mit einer Frequenz von einigen Kilohertz moduliert. Über einen Monochromator wird das Spektrum auf die gewählte Wellenlänge begrenzt, bei der die EQE gemessen werden soll. Die nachfolgende Optik homogenisiert den Lichtstrahl und lenkt ihn auf die zu untersuchende Solarzelle. Zusätzlich wird ein Teil des Strahles über einen Strahlteiler auf eine Monitordiode gelenkt, um Schwankungen der Strahlungsintensität zu berücksichtigen. Die Ausgangssignale der Solarzelle und der Monitordiode werden in Transimpedanzverstärkern verstärkt und als Spannungssignal an den *Lock-In*-Verstärker ausgegeben. Dieser erhält ein *Chopper*-Synchronisationssignal als weiteres Eingangssignal und kann so den Anteil der monochromatischen Beleuchtung an dem Messsignal von dem Anteil der Hintergrundbeleuchtung unterscheiden. Um die EQE einer Solarzelle messen zu können muss der Messaufbau zunächst mit Hilfe einer Photodiode mit bekannter spektraler Empfindlichkeit (engl. *spectral response*) (SR , $SR \propto EQE$) kalibriert werden. Im Bereich zwischen 200 nm bis 1100 nm wird dazu eine Silizium-Diode, von 800 nm bis 1800 nm eine Germanium-Diode verwendet. Bei bekannter spektraler Empfindlichkeit des Prüflings kann über das Verhältnis der an Monitordiode und Prüfling gemessenen Ströme die spektrale Empfindlichkeit der Monitordiode berechnet werden. Im Anschluss kann die EQE verschiedener Proben gemessen werden, da nun die SR der Photodiode bekannt ist. Eine ausführliche Beschreibung des Messaufbaus und der Messprinzipien findet sich in den Arbeiten von Johannes Dréwniok und Markus Schröder [110, 111].

Soll die EQE einer monolithisch verschalteten Tandemsolarzelle gemessen werden, sind weitere Randbedingungen einzuhalten. Weisen die Teilsolarzellen eine komplementäre Absorption auf, wird bei einer monochromatischen Anregung der Tandemzelle in nur einer Teilsolarzelle ein Photostrom generiert. Dieser kann jedoch nicht gemessen werden, da der Stromfluss durch die zweite Teilzelle behindert wird. Um dieses Problem zu lösen, wird die Tandemsolarzelle während der Messung zusätzlich beleuchtet, so dass in der zweiten Teilsolarzelle ebenfalls ein Photostrom generiert und somit ein Stromfluss durch die Tandemsolarzelle ermöglicht wird. In dem verwendeten Messaufbau stehen dafür LED-Arrays mit den Wellenlängen 470 nm, 700 nm und 780 nm zur Verfügung. Weiterhin ist zu beachten, dass aufgrund der Beleuchtung der Solarzelle auch eine Spannung über der nicht zu messenden Teilsolarzelle abfällt. Diese Licht-induzierte

Spannung muss durch eine zusätzliche externe Spannung kompensiert werden, da die zu untersuchende Teilsolarzelle sonst in Sperrichtung betrieben würde, was zu einer Überschätzung des Photostromes führen kann [112].

4 Effiziente DA-Polymer Solarzellen

Die Verwendung effizienter Absorberpolymere ermöglicht die Herstellung effizienter Tandemsolarzellen. Daher werden in diesem Kapitel die optoelektronischen Eigenschaften unterschiedlicher DA-Polymere untersucht und ihr Potential in Einzelsolarzellen evaluiert. In Abschnitt 4.1 wird PSBTBT, dessen Absorption bei etwa 850 nm beginnt, diskutiert. Durch die Verwendung des Akzeptors PC₇₁BM und den Auftrag der Lösung bei erhöhter Temperatur unter Schutzgasatmosphäre konnten Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 5,5\%$ hergestellt werden. Ermöglicht wurde dies insbesondere durch die hohe Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} \approx 15,0 \text{ mA/cm}^2$. Eine höhere Bandlücke weist dagegen das in Abschnitt 4.2 untersuchte PCDTBT auf. PCDTBT:PC₇₁BM basierte Solarzellen erreichen daher geringere Kurzschlussströme und höhere Leerlaufspannungen. Weiterhin wurde eine hohe Temperatur- und Luftstabilität des Materialsystems gezeigt, die mit dem tief liegenden LUMO von $-5,5 \text{ eV}$ erklärt werden können. Da die höchsten Wirkungsgrade bei der Verwendung dünner Absorberschichten erreicht werden, ist dieses Materialsystem auch für die Verwendung in Tandemsolarzellen geeignet. Benzodithiophen (BDT) basierte DA-Polymere wurden in Abschnitt 4.3 untersucht. Die Polymere wurden bei der Firma Merck Chemicals Ltd. synthetisiert, wobei verschiedene Akzeptoreinheiten mit dem BDT-Monomer kombiniert wurden. Durch die Anpassung der Energieniveaus und der Bandlücke der DA-Polymere konnte der Wirkungsgrad der Solarzellen von etwa $3,8\%$ auf über $7,0\%$ gesteigert werden. Im Hinblick auf eine industrielle Fertigung ist insbesondere die geringe Abhängigkeit der Solarzellenkenngrößen von der Absorberschichtdicke von Bedeutung, da dies gewisse Herstellungstoleranzen erlaubt.¹

4.1 Copolymer mit kleiner Bandlücke (PSBTBT)

Wie in Kapitel 3.1.3 diskutiert wurde, ist PSBTBT ein DA-Polymer, dessen Absorption bei etwa 850 nm beginnt. Zusätzlich weist die Absorption ein Minimum um 500 nm auf, weshalb das Polymer besonders gut als *low-bandgap* Polymer für Tandemsolarzellen geeignet ist, da die Absorption der Solarzelle in diesem spektralen Bereich von dem *high-bandgap* Absorber dominiert wird. PSBTBT (molare Masse $M_n = 24000$, Polydispersität $PDI = 2,10$) wurde von der Firma Konarka Technologies zur Verfügung gestellt. Die Lochbeweglichkeit μ_h wurde mit $2,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben. Zur Evaluation des PSBTBT wurden Einzelsolarzellen unter verschiedenen Prozessbedingungen hergestellt. Dabei wurde deutlich, dass insbesondere die Temperatur der Polymer-Fulleren-Lösung, die Wahl des Fullerenderivats und die Prozessierung unter Stickstoffatmosphäre sensible Parameter für die Herstellung effizienter Solarzellen sind.

Zunächst wurden reguläre *bulk-heterojunction*-Solarzellen mit den Fullerenderivaten PC₆₁BM und PC₇₁BM als Akzeptormaterialien und unterschiedlichen Polymer-Fulleren-Verhältnissen untersucht, wobei die Dicke der *bulk-heterojunction* jeweils etwa 80 nm betrug. Die resultierenden *jU*-Kennlinien sind in Abbildung 4.1 gezeigt und die Solarzellenkenngrößen in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Es wird deutlich, dass

¹Bei der Evaluation von PCDTBT sowie den BDT-Polymeren wurde ich im Rahmen von studentischen Arbeiten von Dipl.-Ing. Felix Nickel, M.Ing. Alexander Schienle und Tobias Rickelhoff unterstützt. Teile dieses Kapitels wurden bereits in Referenz [113] veröffentlicht.

die Zellen mit PC₇₁BM als Akzeptormaterial durchgängig höhere Effizienzen erreichen als ihre PC₆₁BM-Gegenstücke. Die maximale Effizienz wird mit beiden Fullenderivaten bei einem Polymer-Fulleren-Gewichtsverhältnis von 1:1 in der Lösung erreicht. Der Wirkungsgrad PSBTBT:PC₇₁BM-basierter Solarzellen liegt mit $\eta = 5,5\%$ mehr als 2% über dem Wirkungsgrad von PSBTBT:PC₆₁BM Solarzellen ($\eta = 3,1\%$). Die verbesserten Effizienzen der PSBTBT:PC₇₁BM Solarzellen werden insbesondere durch höhere Photoströme von bis zu 15 mA/cm² und durchgehend gute Füllfaktoren von etwa 60% verursacht.

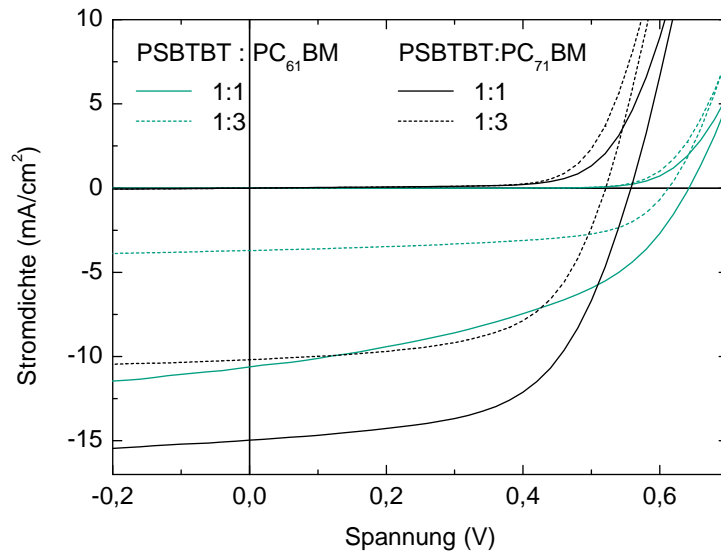


Abbildung 4.1: jU -Kennlinien von PSBTBT:PC₆₁BM- und PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen in regulärer Bauweise mit unterschiedlichen Polymer-Fulleren-Mischungsverhältnissen. Die Dicke der *bulk-heterojunction* beträgt jeweils etwa 80 nm.

Tabelle 4.1: Kenngrößen unterschiedlicher PSBTBT-basierter *bulk-heterojunction*-Solarzellen in regulärer Bauweise.

Akzeptor		j_{SC} (mA/cm ²)	U_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
PC ₆₁ BM	1:1	10,6 ± 0,1	643 ± 3,9	44,7 ± 1,0	3,1 ± 0,1
	1:2	10,2 ± 0,2	649 ± 3,2	44,3 ± 0,3	2,9 ± 0,1
	1:3	3,7 ± 0,1	613 ± 3,9	60,0 ± 0,5	1,4 ± 0,0
PC ₇₁ BM	1:1	15,0 ± 0,4	558 ± 4,9	58,1 ± 1,3	5,5 ± 0,1
	1:2	13,2 ± 0,3	535 ± 5,2	59,2 ± 1,3	4,7 ± 0,2
	1:3	10,2 ± 0,2	512 ± 3,9	59,4 ± 1,1	3,6 ± 0,1

Der Rückgang des Photostromes bei höherem Fulleren-Anteil in der *bulk-heterojunction* korreliert mit der Photolumineszenz (PL) des Polymers und der Polymer-Fulleren-Mischschichten. In Abbildung 4.2 sind die PL-Spektren eines reinen PSBTBT Films sowie von PSBTBT:PC₇₁BM-Mischschichten auf einem Glassubstrat gezeigt. Die Proben wurden optisch mit einem Laser der Wellenlänge 355 nm angeregt und befanden sich während der Messung in einem Vakuumrezipienten, um Degradation durch den Einfluss von Sauerstoff oder Wasser in der Atmosphäre auszuschließen. Die PL des reinen Polymers weist zwei Maxima um 460 nm und 820 nm auf, deren Emission durch das Beimischen des Fulleren stark unterdrückt wird. Bei Anregung der Mischschichten wird das Signal um 640 nm deutlich reduziert, während das Signal um 820 nm nahezu vollständig verschwindet. Im Vergleich der PL-Spektren der PSBTBT:PC₇₁BM-Mischschichten zeigt die Schicht mit dem höheren Fulleren-Anteil (Mischungsverhältnis 1:3) ein etwas stärkeres PL-Signal als die

Schicht mit geringerem Fulleren-Anteil (Mischungsverhältnis 1:1). Dies kann als Hinweis auf eine unzureichende Exzitonen-Dissoziation interpretiert werden und damit eine Ursache für den abnehmenden Photostrom bei zunehmendem Fulleren-Anteil in der *bulk-heterojunction* sein. Demzufolge wurden PC₇₁BM als Akzeptormaterial und ein Polymer-Fulleren-Verhältnis von 1:1 für die weiteren Versuche gewählt.

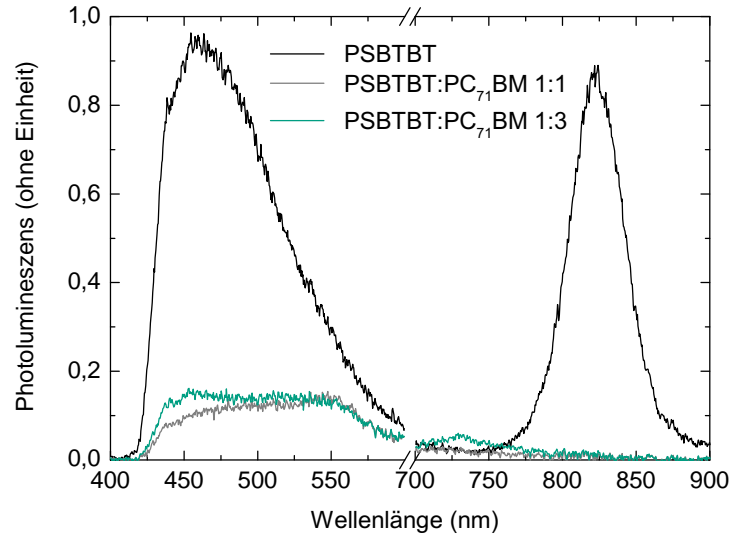


Abbildung 4.2: Photolumineszenz von PSBTBT sowie PSBTBT:PC₇₁BM-Mischschichten. Die Anregung erfolgte bei einer Wellenlänge von 355 nm.

Zur weiteren Analyse des Photostromes wurde die externe Quanteneffizienz (EQE) einer PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle (Materialverhältnis 1:1) gemessen. Dabei wurde die EQE sowohl ohne Spannungsabfall über der Solarzelle, als auch bei Betrieb in Sperrrichtung gemessen. Durch die externe Spannung wird ein zusätzliches elektrisches Feld über der *bulk-heterojunction* erzeugt, welches die Ladungsträgerextraktion unterstützt. Der maximal erreichbare Photostrom kann bestimmt werden, indem die Spannung so lange erhöht wird, bis der Photostrom nicht mehr weiter steigt. In Abbildung 4.3 sind die EQE-Signale der Solarzelle mit und ohne Vorspannung gezeigt. Zusätzlich ist die Absorbanz einer PSBTBT:PC₇₁BM-Schicht eingezeichnet. Es zeigt sich, dass über den gesamten Absorptionsbereich Ladungsträger erzeugt werden, wobei das EQE-Signal im langwelligen Bereich ($\lambda > 600\text{ nm}$) zunimmt. Die Zunahme korreliert mit der stärkeren Absorption der *bulk-heterojunction* in diesem Wellenlängenbereich. Bei Wellenlängen unter 500 nm ist ein gegenläufiges Verhalten zu beobachten. Während die Absorption aufgrund des PC₇₁BM Anteils in der Schicht zunimmt, sinkt das EQE Signal, was darauf hinweist, dass durch PC₇₁BM absorbierte Photonen weniger effizient in nutzbare Ladungsträger umgewandelt werden, als durch PSBTBT absorbierte Photonen. Weiterhin wird die EQE durch das Anlegen einer externen Spannung in Sperrrichtung gleichmäßig über den gesamten Messbereich angehoben. Für die Berechnung des generierten Photostroms aus dem EQE Spektrum nach Gleichung 2.8 ergibt sich ohne externe Spannung $j_{ph} = 14,0\text{ mA/cm}^2$, bei einer externen Spannung von $-1,5\text{ V}$ erhöht sich der Photostrom auf $j_{ph} = 16,2\text{ mA/cm}^2$. Eine weitere Steigerung der externen Spannung auf $-2,5\text{ V}$ führt nur noch zu einer geringfügigen Steigerung auf $j_{ph} = 16,6\text{ mA/cm}^2$. Der in dieser Konfiguration maximal erzeugbare Photostrom liegt demnach über dem unter dem Solarsimulator gemessenen Wert.

Die Temperatur der PSBTBT:PC₇₁BM-Lösung ist ein weiterer sensibler Parameter bei der Solarzellenherstellung, der die generierte Kurzschlussstromdichte beeinflusst. In Abbildung 4.4 ist j_{sc} in Abhängig-

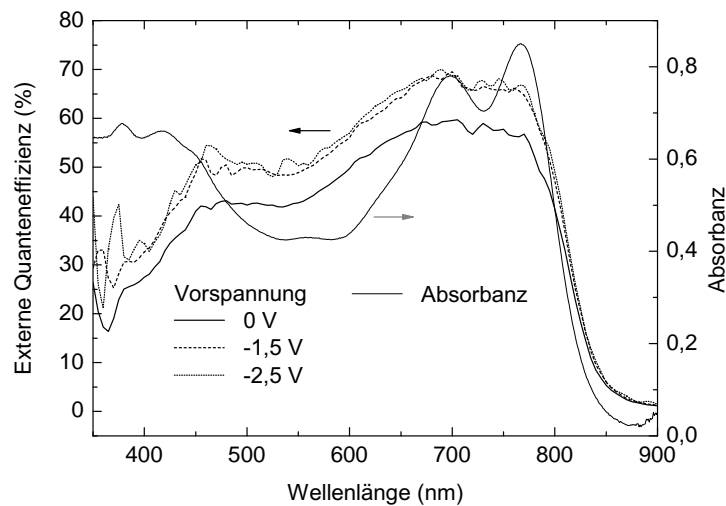


Abbildung 4.3: Externe Quanteneffizienz einer PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle mit und ohne Vorspannung im Vergleich zur Absorption einer PSBTBT:PC₇₁BM-Mischschicht. Das Polymer-Fulleren-Verhältnis beträgt jeweils 1:1.

keit der Temperatur der Polymer-Fulleren-Lösung bei der Applikation dargestellt. Zur Herstellung der Solarzellen wird eine 30 g/l konzentrierte PSBTBT:PC₇₁BM 1,2-Dichlorbenzol (oDCB) Lösung mit einem PSBTBT:PC₇₁BM-Gewichtsverhältnis von 1:1 verwendet. Bei Raumtemperatur (RT) sind die Materialien nicht vollständig gelöst, so dass die resultierenden Polymer-Fulleren-Mischschichten mehrere Partikel aufweisen. Um die Materialien vollständig zu lösen, wurde die Temperatur der oDCB-Lösung erhöht. Während bis zu einer Temperatur von 80 °C lediglich ein moderater Anstieg der Kurzschlussstromdichte beobachtet wurde, steigt diese für Temperaturen über 90 °C auf etwa 145 % des Ursprungswertes an. Zur Herstellung effizienter Solarzellen wurden PSBTBT und PC₇₁BM daher in 90 °C warmem oDCB gelöst und die warme Lösung aufgeschleudert. Wird die Lösung dagegen abgekühlt, agglomerieren die Materialien und können auch durch ein erneutes Erwärmen nicht wieder gelöst werden. Die Lösung wurde daher nach dem Ansetzen bis zur Applikation auf einer Heizplatte gelagert.

Weiterhin wurde die Luftstabilität der *bulk-heterojunction* evaluiert. Dazu wurden PSBTBT:PC₇₁BM Solarzellen unter Stickstoffatmosphäre hergestellt und die Hälfte der Substrate vor dem Aufdampfen der Ca/Al-Elektroden für 20 Minuten an Luft gelagert. Anschließend wurden unter Stickstoffatmosphäre auf beide Zelltypen Kathoden aufgedampft. Die resultierenden Kenngrößen sind in Abbildung 4.5 verglichen. Während Füllfaktor und Leerlaufspannung beider Zelltypen vergleichbar sind, weisen vollständig inert prozessierte Bauelemente deutlich höhere Kurzschlussstromdichten auf. Demnach liegt auch der Wirkungsgrad dieser Solarzellen etwa um den Faktor 1,3 über dem der an Luft gelagerten Bauelemente.

Insgesamt konnten 5,5 % effiziente PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen hergestellt werden. Dabei muss die Herstellung der Bauelemente unter Stickstoffatmosphäre erfolgen und die *bulk-heterojunction* aus einer warmen Lösung appliziert werden, da insbesondere die Kurzschlussstromdichte stark von den Prozessbedingungen abhängt. Für Tandemsolarzellen ist PSBTBT aufgrund seiner niedrigen Bandlücke, der Absorption im roten Wellenlängenbereich und der niedrigen Absorption im sichtbaren Spektralbereich interessant.

4.2 Polycarbazol

PCDTBT wurde ebenfalls von der Firma Konarka Technologies zur Verfügung gestellt. Wie bereits in Kapitel 3.1.3 diskutiert wurde, handelt es sich dabei um ein Polymer dessen Absorptionsbande bei etwa 700 nm

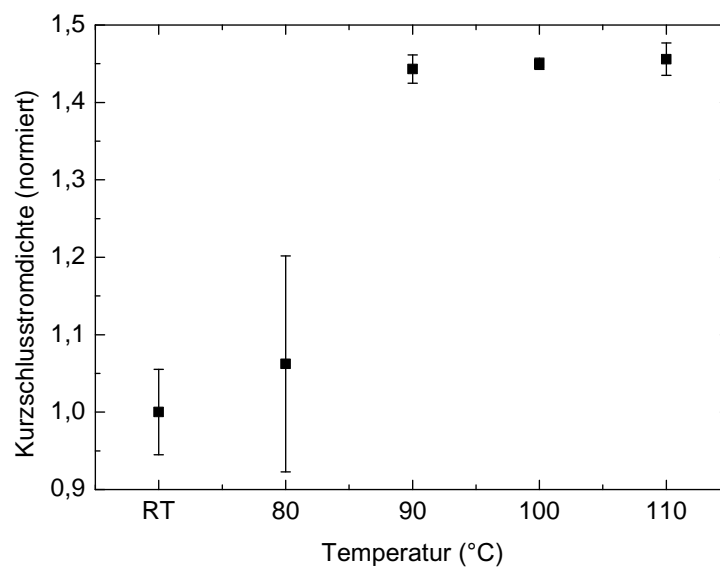


Abbildung 4.4: Kurzschlussstromdichte von PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur. Durch die Verwendung warmer ($T \geq 90^\circ\text{C}$) Lösungen wird j_{SC} um etwa 45 % gegenüber kälteren Lösungen verbessert.

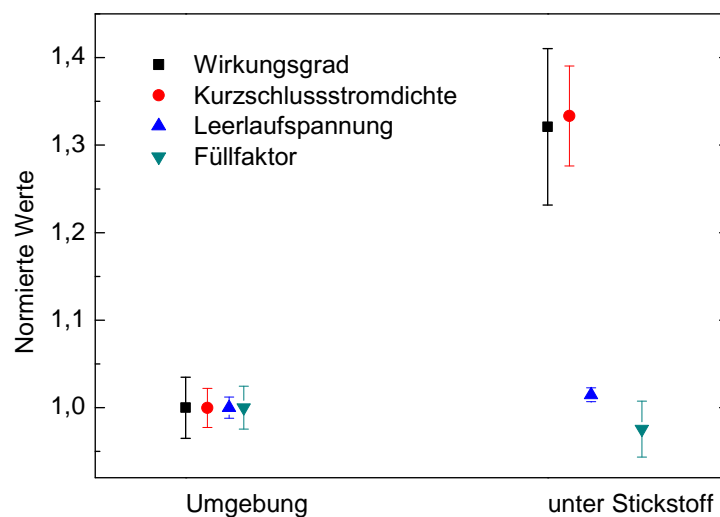


Abbildung 4.5: Einfluss der Herstellungsatmosphäre auf die Kenngrößen von PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen. Die Herstellung unter Stickstoffatmosphäre verbessert Kurzschlussstromdichte und Wirkungsgrad der Zellen etwa um den Faktor 1,3.

beginnt. Da die höchsten Wirkungsgrade für Solarzellen mit dünner Absorberschicht veröffentlicht wurden, wurde zunächst die Schichtdicke der *bulk-heterojunction* variiert um die optimale Dicke zu bestimmen. Dazu wurden Solarzellen im regulären Aufbau hergestellt und ein Polymer-Fulleren-Verhältnis von 1:4 gewählt [94]. In Abbildung 4.6 sind die Solarzellenkenngrößen in Abhängigkeit der Dicke der *bulk-heterojunction* dargestellt. Der Solarzellenwirkungsgrad ist für Schichtdicken im Bereich zwischen 70 nm und 90 nm maximal und fällt bei dickeren Schichten stark ab. Die verringerte Effizienz wird vor allem durch den sinkenden Füllfaktor der Solarzellen verursacht, da sich Kurzschlussstromdichte und Leerlaufspannung auch bei Schichten über 100 nm nur geringfügig ändern. Diese Ergebnisse decken sich mit in der Fachliteratur veröffentlichten Studien, in denen der Rückgang der Effizienz auf unzureichende Ladungstransporteigenschaften, zunehmende Defektdichte und Störstellenrekombination in dickeren Mischschichten zurückgeführt wird [114, 115]. Es ist jedoch anzumerken, dass in der Architektur ITO/MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM/TiO_x/Al Solarzellen mit einer 200 nm dicken *bulk-heterojunction* und einer Effizienz von über 6 % veröffentlicht wurden [95]. Dabei ist der Wirkungsgrad der Solarzellen auch in diesem Aufbau bei einer dünneren ($d = 70$ nm) *bulk-heterojunction* maximal. Da PCDTBT als Licht absorbierendes Polymer in Tandemsolarzellen verwendet werden soll, ist die notwendige Beschränkung auf dünne Schichten unkritisch, da in diesem Fall genügend Licht transmittiert wird um eine dahinter liegende zweite Solarzelle effizient zu betreiben. Vor diesem Hintergrund wurde auch die thermische Stabilität der PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen evaluiert, da bei der Applikation weiterer funktionaler Schichten Ausheizschritte zur Trocknung der Schichten notwendig werden können.

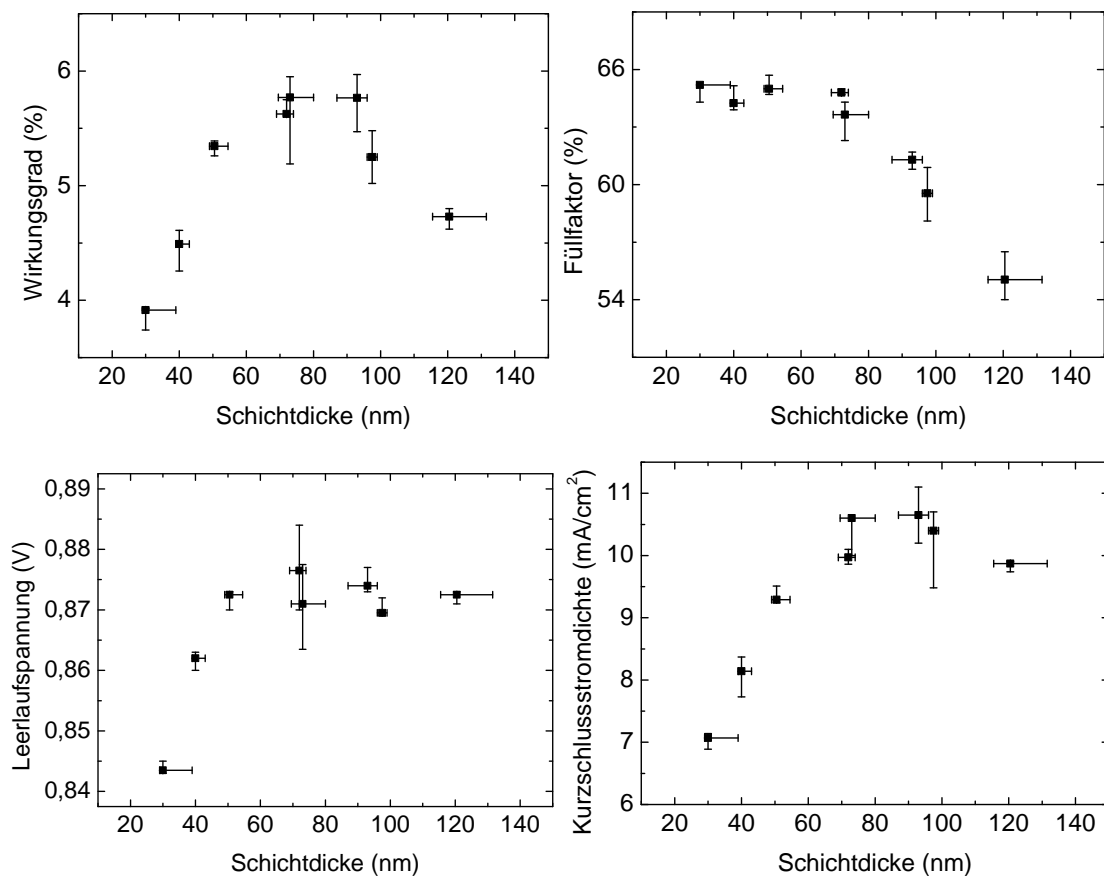


Abbildung 4.6: Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen im regulären Aufbau.

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität wurden PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen in regulärem Aufbau hergestellt, wobei die *bulk-heterojunction* vor dem Aufdampfen der Metallelektrode unter Stickstoffatmosphäre für 15 Minuten bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheizt wurde. Die Temperatur wurde dabei in 20 °C Schritten von 70 °C auf 190 °C gesteigert. In Abbildung 4.7 sind die wichtigsten Kenngrößen der Solarzellen in Abhängigkeit der Ausheiztemperatur dargestellt. Während Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte über den gesamten Temperaturbereich relativ stabil bleiben, sinkt der Füllfaktor bei Temperaturen über 150 °C. Dadurch wird auch der mittlere Wirkungsgrad der Solarzellen von 4,9 % (T = 150 °C) auf 3,8 % (T = 190 °C) reduziert. Die Temperaturstabilität bis 150 °C kann jedoch als ausreichend für die nachfolgenden Prozessschritte angenommen werden. Zusätzlich wurde die Empfindlichkeit der PCDTBT:PC₇₁BM-Mischschichten gegen Sauerstoff und Luft getestet, indem die *bulk-heterojunction* vor dem Aufdampfen der Metallelektrode sowohl in Stickstoffatmosphäre als auch an Luft für 15 Minuten bei 80 °C ausgeheizt wurde. Zusätzlich wurde eine unter Stickstoffatmosphäre ausgeheizte Probe für 30 Minuten ohne Wärmezufuhr an Luft gelagert. Die Kenngrößen dieser Solarzellen sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Da alle Solarzellenkenngrößen im Bereich der Messabweichung übereinstimmen kann daraus geschlossen werden, dass das Material für Temperaturen bis mindestens 80 °C an Luft stabil ist. In einer Studie der Temperaturstabilität reiner PCDTBT Schichten von S. Cho et al. wurden anhand von spektroskopischen Untersuchungen und Feldeffekttransistor-Mobilitätsmessungen Temperaturbeständigkeiten bis zu 150 °C an Luft und 350 °C unter Stickstoffatmosphäre nachgewiesen [116]. Die sehr hohe Temperaturbeständigkeit wird dabei insbesondere auf das tief liegende HOMO (- 5,5 eV) des Polymers zurückgeführt.

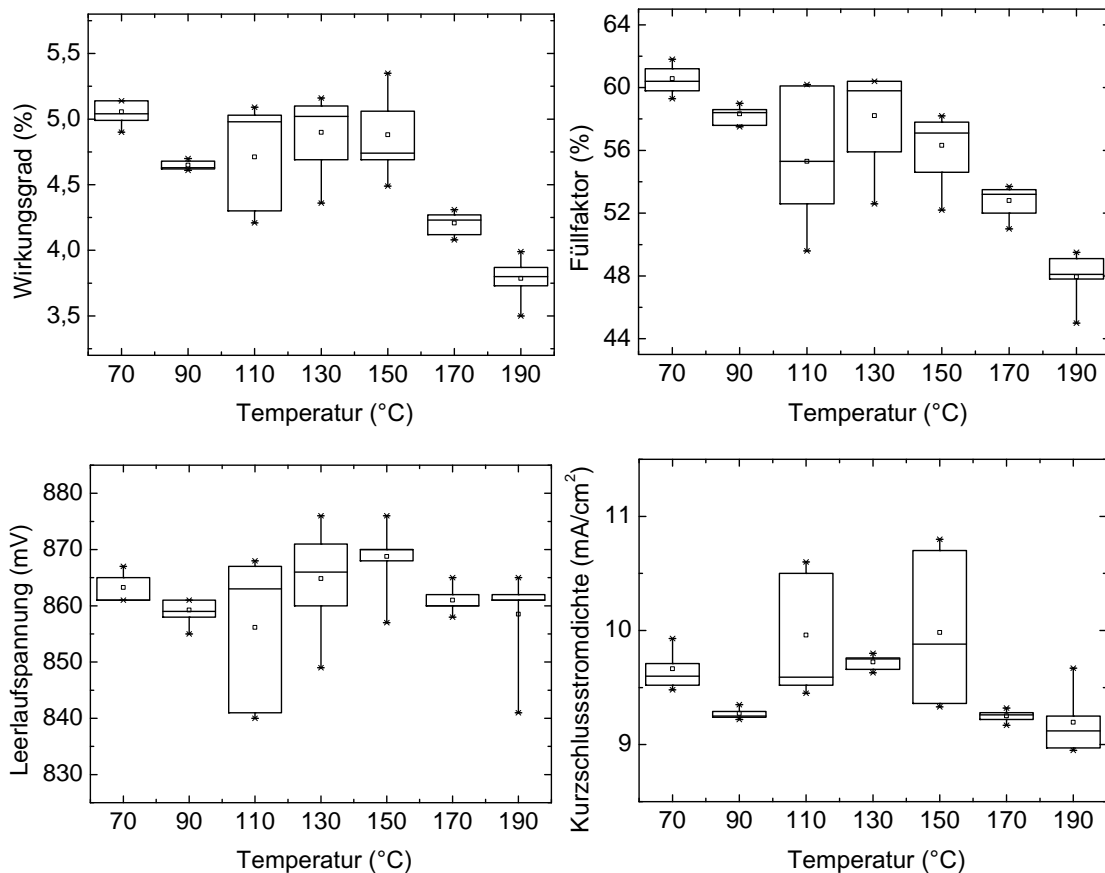


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen von PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen im regulären Aufbau.

Tabelle 4.2: Temperaturstabilität von PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen unter Stickstoffatmosphäre und Luft. Die Zellen wurden jeweils bei 80 °C für 15 Minuten ausgeheizt. Zusätzlich wurde eine, unter Stickstoff ausgeheizte Solarzelle für 30 Minuten bei Raumtemperatur an Luft gelagert.

Atmosphäre, Temperatur	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{oc} (mV)	FF (%)	PCE (%)
N ₂ , 80 °C	9,8 ± 0,4	833 ± 6,0	59,3 ± 0,7	4,8 ± 0,2
N ₂ , 80 °C + Luft, 25 °C	10,0 ± 0,1	837 ± 12,1	59,3 ± 0,8	4,9 ± 0,2
Luft, 80 °C	9,6 ± 0,1	844 ± 8,0	59,9 ± 0,8	4,8 ± 0,1

4.3 Benzodithiophen basierte Copolymere

Als weitere Materialklasse wurden in Zusammenarbeit mit der Firma Merck Chemicals Ltd. Benzodithiophen (BDT) basierte DA-Polymere untersucht. Die prinzipielle Struktur der Polymere ist in Abbildung 4.8 gezeigt. In allen Copolymeren wurde BDT als Donoreinheit verwendet während die Akzeptoreinheit variiert wurde.

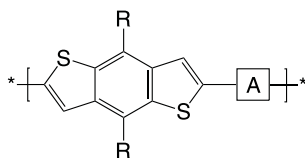


Abbildung 4.8: Struktur der Benzodithiophen basierten DA-Polymere. Die BDT-Donoreinheit wurde mit unterschiedlichen Akzeptoreinheiten kombiniert.

BDT ist ein gut geeigneter Baustein für organische Solarzellen und wurde in den letzten Jahren in verschiedenen Licht absorbierenden DA-Polymeren integriert. Aufgrund seiner planaren, konjugierten Struktur können sich die Polymerketten in trockenen Schichten so anordnen, dass sich ihre π -Systeme besonders gut überlappen, was einen effizienten Lochtransport in der *bulk-heterojunction* ermöglicht. So wurde beispielsweise von S.C. Price et al. ein BDT-basiertes Polymer mit einer raumladungsbegrenzten Mobilität von $1,03 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in PC₆₁BM-Mischschichten und einem Solarzellenwirkungsgrad von 6,8 % veröffentlicht [117]. Auch mit weiteren BDT-basierten DA-Polymeren wurden Solarzellenwirkungsgrade über 6 % erreicht [118, 119, 120, 121, 122]. Besonders zu erwähnen sind dabei die Arbeiten von Z. He et al., die die Effizienz von Thieno[3,4-b]thiophen / Benzodithiophen (PTB7) basierten Solarzellen durch das Einbringen einer kathodenseitigen Poly[(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluoren)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluoren)] (PFN) Zwischenschicht auf 8,4 % [123] und durch den Wechsel auf die invertierte Bauweise auf 9,2 % steigern konnten [124].

Im Folgenden werden drei BDT-DA-Polymere mit unterschiedlichen Akzeptor-Einheiten diskutiert und in organischen Solarzellen evaluiert. Die zahlenmittlere Molekülmasse (M_n), Polydispersität (PDI), HOMO, LUMO, Bandlücke (E_g) und Lochbeweglichkeit (μ_h) der verwendeten Polymere sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst. Alle drei Polymere weisen vergleichbare Molekülmassen auf, so dass Unterschiede der Solarzellenperformance nicht allein auf verschiedene Kettenlängen der Polymere zurückgeführt werden können. Außerdem nimmt die Bandlücke der Polymere von Merck BDT-1 zu Merck BDT-3 um 0,1 eV ab.

Tabelle 4.3: Eigenschaften BDT-basierter Copolymere: Molekulargewicht, HOMO/LUMO-Niveaus (nach Zyklovoltammetrie-Messungen) und Feldeffekttransistor-Mobilität. Die Daten wurden von der Firma Merck Chemicals Ltd. zur Verfügung gestellt.

Polymer	M_n (g/mol)	PDI	HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g (eV)	μ_h (cm^2/Vs)
Merck BDT-1	21.600	1,94	-5,15	-3,33	1,82	$2 \cdot 10^{-3}$
Merck BDT-2	33.500	1,67	-5,34	-3,58	1,76	$5 \cdot 10^{-3}$
Merck BDT-3	22.300	2,09	-5,37	-3,55	1,72	$3 \cdot 10^{-3}$

4.3.1 Merck BDT-1

In Abbildung 4.9 sind die Absorptionskoeffizienten des DA-Polymers Merck BDT-1- und einer Merck BDT-1:PC₇₁BM-Mischschicht (Materialverhältnis 1:2) dargestellt. Merck BDT-1 weist zwei Absorptionsbanden um 430 nm und 595 nm sowie eine zusätzliche Absorptionsschulter bei 640 nm auf. Die Ausbildung eines Absorptionspeaks oder einer weiteren Absorptionsschulter wurde auch bei P3HT beobachtet und auf eine geordnete Anordnung der Polymerketten und dadurch verursachte starke Kopplung der π -Systeme der Polymere zurückgeführt (engl. π - π stacking) [125, 126]. Das Absorptionsprofil von Merck BDT-1 deutet daher auf eine geordnete Anordnung der Polymerketten in der Schicht hin. Durch die Beimischung von PC₇₁BM verbreitert sich das Absorptionsspektrum und die Peaks sind weniger stark ausgeprägt. Die Maxima im langwelligen Bereich sind jedoch immer noch zu erkennen, was darauf hinweist, dass die geordnete Organisation der Polymerketten auch in der Mischschicht teilweise erhalten bleibt.

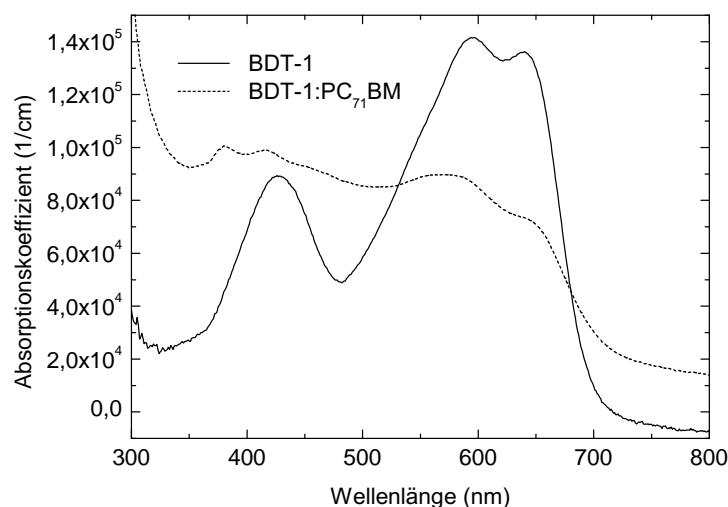


Abbildung 4.9: Absorptionskoeffizient des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-1 und einer Merck BDT-1:PC₇₁BM-Mischschicht (Materialverhältnis 1:2).

Die geordnete Organisation der Polymere zeigen auch Rasterkraftmikroskopaufnahmen (AFM) der Oberflächen eines Merck BDT-1- und Merck BDT-1:PC₇₁BM-Films. Die in Abbildung 4.10(a) dargestellte Oberfläche einer reinen Merck BDT-1-Schicht weist eine quadratische Rauheit R_q von 2,43 nm auf. Weiterhin finden sich Cluster an der Oberfläche die auf eine Selbstorganisation der Polymerketten hindeuten. An der Oberfläche der Mischschicht konnten dagegen keine eindeutigen Cluster gefunden werden (Abbildung 4.10(b)). Die Oberfläche ist insgesamt homogener, was sich auch in der reduzierten Rauheit $R_q = 1,13$ nm widerspiegelt.

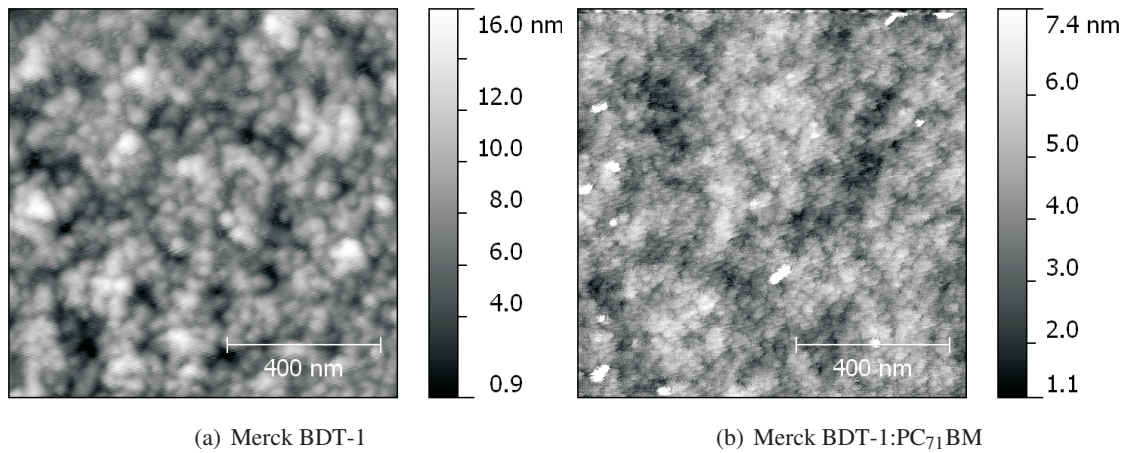


Abbildung 4.10: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-1- und Merck BDT-1:PC₇₁BM-Schichten (Materialverhältnis 1:2).

Aufgrund der breitbandigen Absorption und guten Durchmischung der Merck BDT-1:PC₇₁BM-Schichten, sowie der hohen Lochbeweglichkeit und der günstigen Lage der Energieniveaus von Merck BDT-1 wurden organische Solarzellen mit diesem Materialsystem hergestellt. Dabei wurde der reguläre Aufbau mit folgenden Schichtdicken gewählt: Glas / ITO (125 nm) / PEDOT:PSS (20 nm) / Merck BDT-1:PC₇₁BM (74 nm, 1:2) / Ca (20 nm) / Al (200 nm). Die resultierende jU -Kennlinie ist in Abbildung 4.11(a) gezeigt. Der Wirkungsgrad beträgt 3,8 % bei einer Kurzschlussstromdichte von 9,44 mA/cm² und einer Leerlaufspannung von 716 mV. Das größte Steigerungspotential birgt hierbei der moderate Füllfaktor von 57 %. Die externe Quanteneffizienz der Solarzellen ist in Abbildung 4.11(b) gezeigt. Daraus ist ersichtlich, dass die Photonenkonversion über den gesamten Absorptionsbereich effizient abläuft. Im Wellenlängenbereich von 360 nm bis 570 nm beträgt die EQE mehr als 60 %, mit einem Maximum von etwa 70 % um 380 nm. Die aus dem EQE-Spektrum berechnete Kurzschlussstromdichte beträgt $j_{SC,EQE} = 11,0$ mA/cm² und liegt damit etwas über dem mit dem Solarsimulator gemessenem Wert.

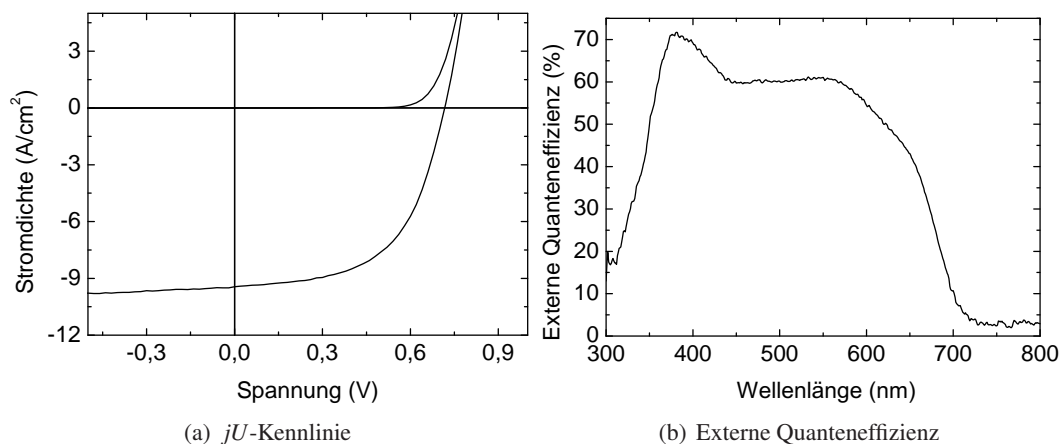


Abbildung 4.11: jU -Kennlinie und externe Quanteneffizienz von regulären Merck BDT-1:PC₇₁BM-Solarzellen.

4.3.2 Merck BDT-2

Durch eine Modifikation der Akzeptoreinheit wurde das DA-Polymer Merck BDT-2 synthetisiert, dessen Absorptionskoeffizient in Abbildung 4.12 gezeigt ist. Wie bei Merck BDT-1 beginnt die Absorption bei etwa 700 nm, ist jedoch deutlich verbreitert mit nur einem Maximum bei 560 nm. Die ebenfalls dargestellte Absorption einer Merck BDT-2:PC₇₁BM-Mischschicht ist im Bereich $\lambda < 500$ nm gegenüber dem reinen Polymerfilm erhöht, was auf die Absorption von PC₇₁BM zurückzuführen ist. Da beide Absorptionskoeffizienten keine ausgeprägten Absorptionspeaks oder Schultern aufweisen, deutet das Spektrum auf eine ungeordnete Organisation der Polymerketten in der Schicht hin.

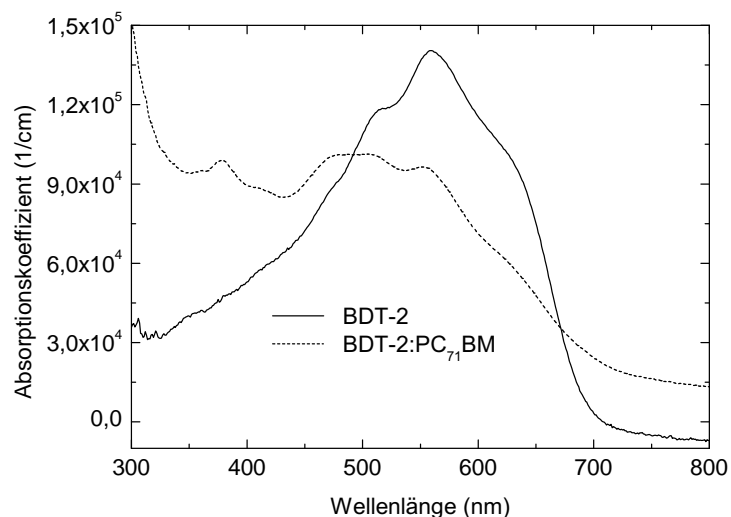


Abbildung 4.12: Absorptionskoeffizient des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-2 und einer Merck BDT-2:PC₇₁BM-Mischschicht (Materialverhältnis 1:2).

Auch die AFM-Aufnahmen einer Merck BDT-2 und Merck BDT-2:PC₇₁BM-Schicht (Abbildung 4.13) zeigen keine klaren Erhebungen Strukturen an der Oberfläche, was die Vermutung einer amorphen Anordnung weiter unterstützt. Beide Oberflächen sind sehr glatt und weisen mit $R_q(\text{Merck BDT-2}) = 0,65$ nm und $R_q(\text{Merck BDT-2:PC}_{71}\text{BM}) = 0,84$ nm vergleichbare Oberflächenrauheiten auf.

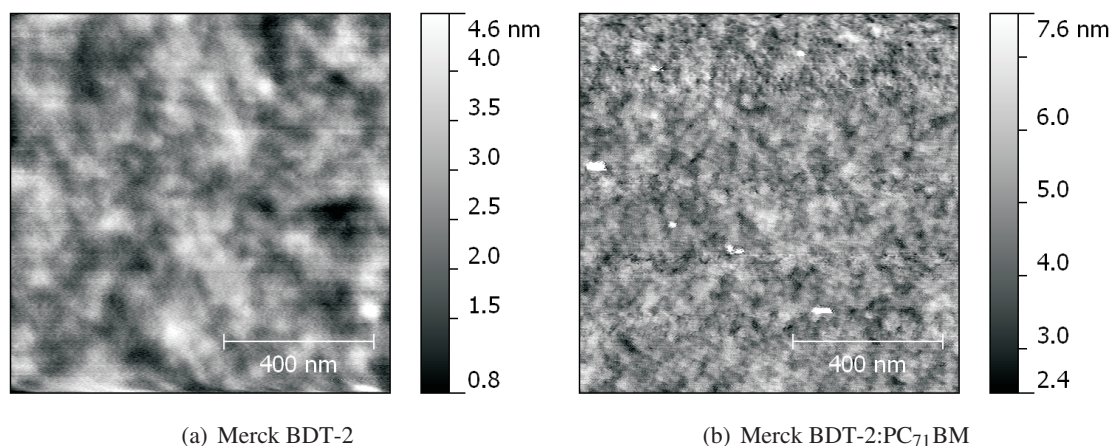


Abbildung 4.13: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-2- und Merck BDT-2:PC₇₁BM-Schichten (Materialverhältnis 1:2).

Die Solarzellenperformance des Polymers wurde wiederum in regulären *bulk-heterojunction*-Solarzellen mit einem Polymer-Fulleren-Verhältnis von 1:2 getestet. Die Dicke der Merck BDT-2:PC₇₁BM-Schicht beträgt dabei 74 nm. Die Struktur der Solarzelle und die Dicken der weiteren funktionalen Schichten wurden entsprechend den Experimenten zur Untersuchung von Merck BDT-1 (Abschnitt 4.3.1) gewählt, um einen Vergleich zwischen den unterschiedlichen Polymeren zu ermöglichen. Die Merck BDT-2:PC₇₁BM-Solarzellen weisen eine Stromdichte von $j_{SC} = 10,5 \text{ mA/cm}^2$, eine Leerlaufspannung von $U_{OC} = 814 \text{ mV}$ und einen Füllfaktor von 74 % auf. Der Wirkungsgrad der Solarzellen beträgt damit 6,3 %, was eine deutliche Steigerung gegenüber den Merck BDT-1-basierten Solarzellen darstellt. Den größten Beitrag zur Steigerung des Wirkungsgrades liefert der relativ um 30 % gestiegene Füllfaktor. Die jU -Kennlinie der Solarzelle ist in Abbildung 4.14(a) dargestellt. Die Merck BDT-2:PC₇₁BM-Solarzelle zeigt über das gesamte Spektrum eine hohe externe Quanteneffizienz (Abbildung 4.14(b)). Diese liegt für $\lambda < 600 \text{ nm}$ bereits über 60 % und erreicht einen Maximalwert von 77 % für Wellenlängen zwischen 375 nm und 400 nm. Die aus dem EQE-Spektrum abgeleitete Kurzschlussstromdichte liegt mit $j_{SC,EQE} = 12,2 \text{ mA/cm}^2$ wiederum etwas über dem unter dem Solarsimulator gemessenem Wert.

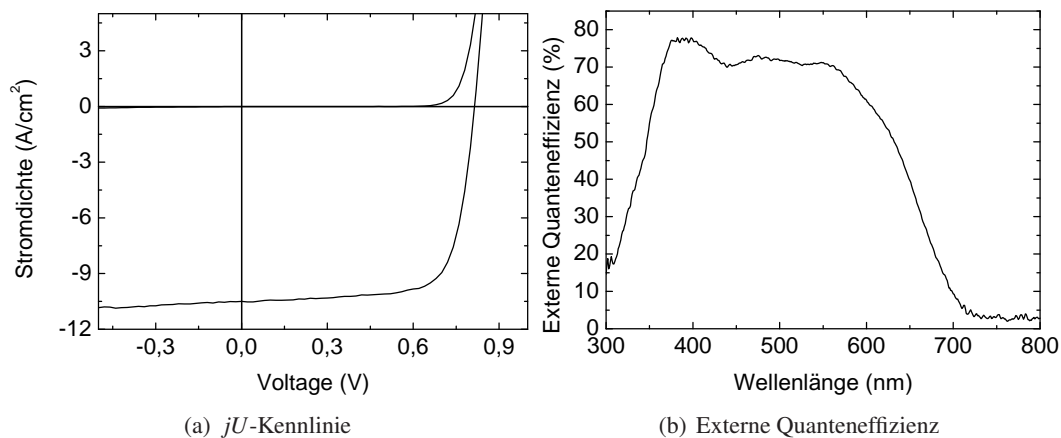


Abbildung 4.14: jU -Kennlinie und externe Quanteneffizienz von regulären Merck BDT-2:PC₇₁BM-Solarzellen.

4.3.3 Merck BDT-3

Als weiteres BDT-Derivat wurde das Copolymer Merck BDT-3 untersucht, in dem erneut die Akzeptoreinheit modifiziert wurde. Merck BDT-3 besitzt, wie aus Tabelle 4.3 ersichtlich, mit 1,72 eV die kleinste Bandlücke der untersuchten BDT-DA-Polymere. Erwartungsgemäß ist die in Abbildung 4.15 gezeigte Absorption des Polymers gegenüber Merck BDT-2 leicht rot verschoben und beginnt bei etwa 740 nm. Das Absorptionsspektrum des reinen Polymers weist ähnlich zu Merck BDT-1 zwei Maxima um 650 nm und 380 nm auf. Durch die Beimischung von PC₇₁BM verbreitert sich das Absorptionsspektrum und lediglich das Maximum um 380 nm bleibt erkennbar. Das Absorptionsspektrum deutet demnach, wie in Kapitel 4.3.1 diskutiert wurde, auf eine geordnete Ausrichtung der Polymerketten im reinen Polymerfilm hin. Die Absorption der Polymer-Fulleren-Mischschicht weist dagegen auf eine amorphe Morphologie der *bulk-heterojunction* hin.

Die Oberflächen von Merck BDT-3- und Merck BDT-3:PC₇₁BM-Schichten wurden mit einem Rasterkraftmikroskop analysiert, wobei zwei repräsentative Aufnahmen in Abbildung 4.16 gezeigt sind. Beide Proben weisen mit $R_q = 0,56 \text{ nm}$ und $R_q = 1,30 \text{ nm}$ geringe Oberflächenrauheiten auf, wobei die Polymer-

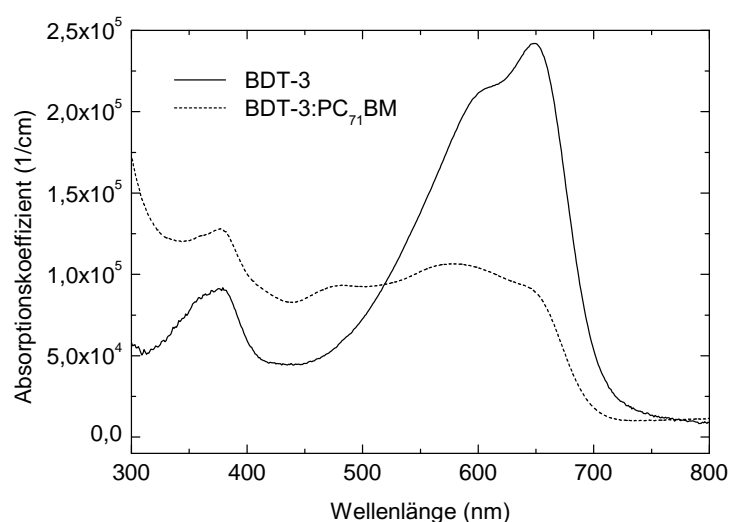


Abbildung 4.15: Absorptionskoeffizient des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-3 und einer Merck BDT-3:PC₇₁BM-Mischschicht (Materialverhältnis 1:1,5).

Fulleren-Schicht die höhere Rauheit zeigt. Auch wurden keine Cluster oder anderen exponierten Strukturen auf den Proben identifiziert, was gegen eine geordnete Ausrichtung der Polymerketten spricht.

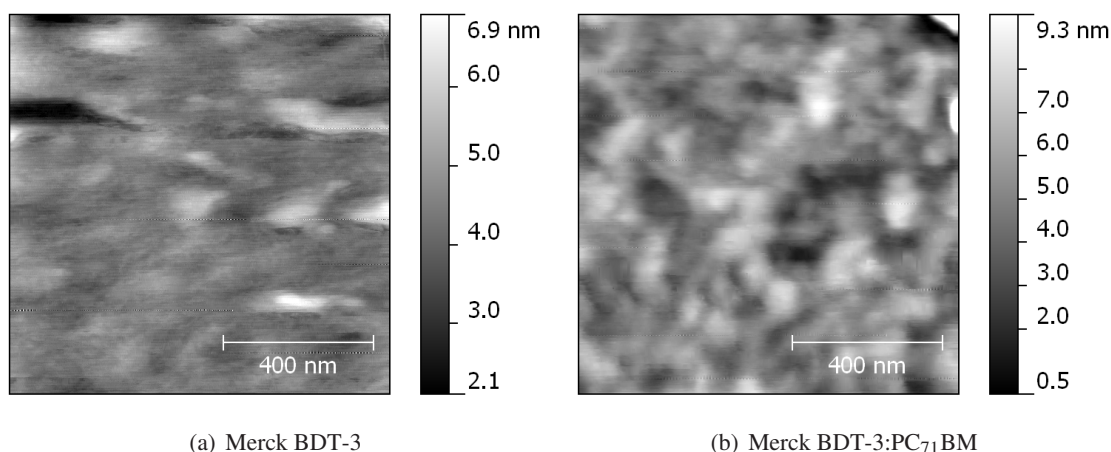


Abbildung 4.16: Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-3- und Merck BDT-3:PC₇₁BM-Schichten (Materialverhältnis 1:1,5).

Die Kenngrößen regulärer Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der *bulk-heterojunction* sind in Abbildung 4.17 gezeigt. Dabei wurden 20 nm PEDOT:PSS (Heraeus Clevios VPAI 4083) als Lochtransport-schicht aufgebracht und eine Kathode aus 20 nm Kalzium und 200 nm Aluminium vakuumsublimiert. Die Merck BDT-3:PC₇₁BM-Schichten wurden aus einer 30 g/l ortho-Dichlorbenzol- (oDCB-) Lösung mit einem Polymer:Fulleren-Massenverhältnis von 1:1,5 bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten aufgeschleudert. Der Wirkungsgrad der Solarzellen liegt für Schichtdicken zwischen 60 nm und 160 nm über $\eta = 5,5\%$ und erreicht bei einer etwa 100 nm dicken Absorberschicht mit $\eta = 6,2\%$ ein Maximum. Grundlage für die guten Wirkungsgrade sind die konstant hohen Leerlaufspannungen von $V_{OC} \approx 808\text{ mV}$ und Füllfaktoren von über 70%. Der Wirkungsgrad der Solarzellen folgt daher im Wesentlichen dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte die für Absorberschichten zwischen 80 nm und 100 nm maximal wird.

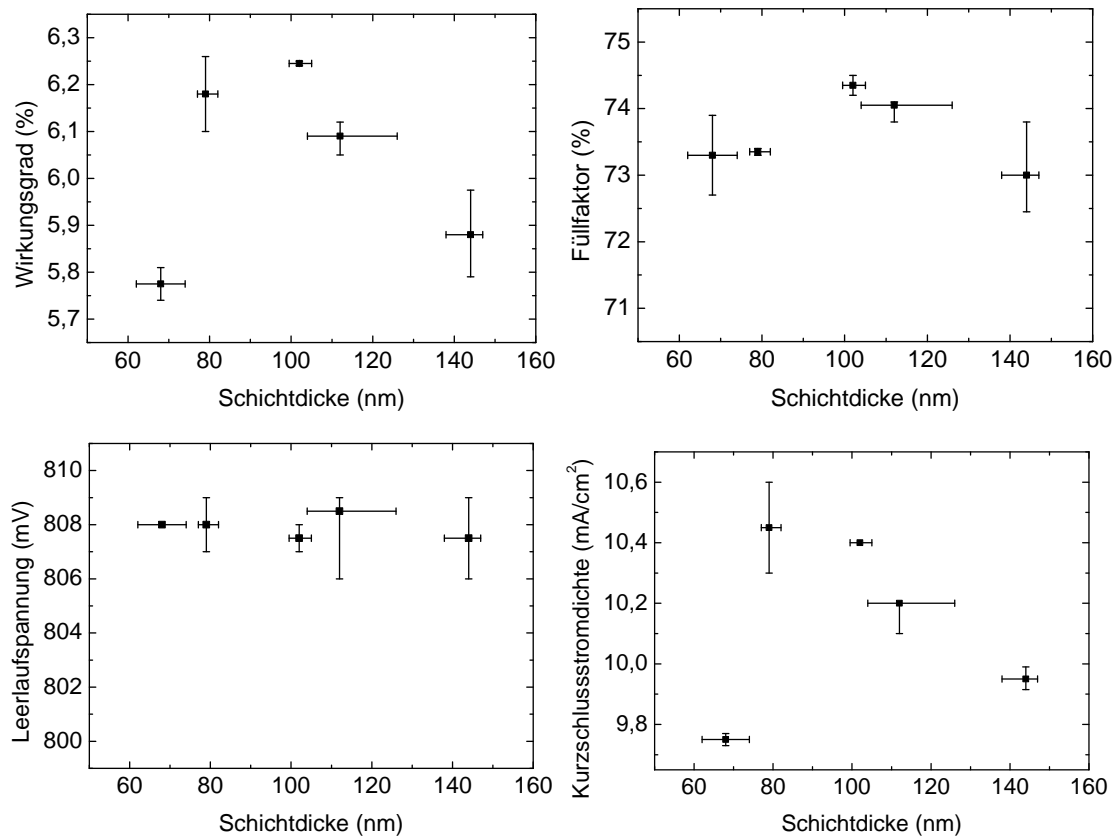


Abbildung 4.17: Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von Merck BDT-3:PC₆₁BM-Solarzellen im regulären Aufbau.

Um den Photostrom und damit den Wirkungsgrad der Zellen weiter zu verbessern, wurde das Methanofullerenderivat PC₆₁BM gegen PC₇₁BM ausgetauscht, welches eine stärkere Absorption im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Lichtes aufweist. Demzufolge weist die Merck BDT-3:PC₇₁BM-Mischschicht für Wellenlängen unter 500 nm einen gegenüber der reinen Merck BDT-3-Schicht erhöhten Absorptionskoeffizienten auf (siehe Abbildung 4.15). Konzentration und Mischungsverhältnis der oDCB-Lösung wurden nicht verändert und betragen weiterhin 30 g/l bei einem Massenverhältnis von 1:1,5. In Abbildung 4.18 sind die Kenngrößen der Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der photoaktiven Schicht dargestellt. Auffällig ist zunächst, dass der Wirkungsgrad der Solarzellen bei Verwendung von PC₇₁BM von etwa 6 % auf über 7 % ansteigt. Verursacht wird diese Steigerung insbesondere durch einen Anstieg der Kurzschlussstromdichte von etwa 10 mA/cm² auf über 12 mA/cm². Leerlaufspannung und Füllfaktor sind dagegen für beide Fullerenderivate vergleichbar. Eine weitere Besonderheit des Materialsystems Merck BDT-3:PC₇₁BM ist das Erreichen von Wirkungsgraden über 6 % mit bis zu 300 nm dicken Absorberschichten. So wurden beispielsweise durchschnittlich 6,2 % effiziente Solarzellen mit einer 310 nm dicken Absorberschicht hergestellt. Die weiteren Solarzellenparameter betragen dabei $FF = 70\%$, $U_{OC} = 794$ mV und $j_{SC} = 11,7$ mA/cm². Der geringe Einfluss der Schichtdicke auf die Zellparameter ist insbesondere im Hinblick auf einen späteren Produktionsprozess relevant. Je unempfindlicher die Solarzelle auf Änderungen der Dicke der aktiven Schicht reagiert, umso größere Toleranzen können bei der Fertigung der Bauelemente zugelassen werden. Zudem ist der Auftrag gleichmäßiger Filme umso anspruchsvoller, je dünner die resultierende Schicht eingestellt werden muss. Damit ist die Entwicklung effizienter Polymersolarzellen mit möglichst dicken Absorberschichten ein erfolversprechender Ansatz zur schnellen Kommerzialisierung der

Technologie.

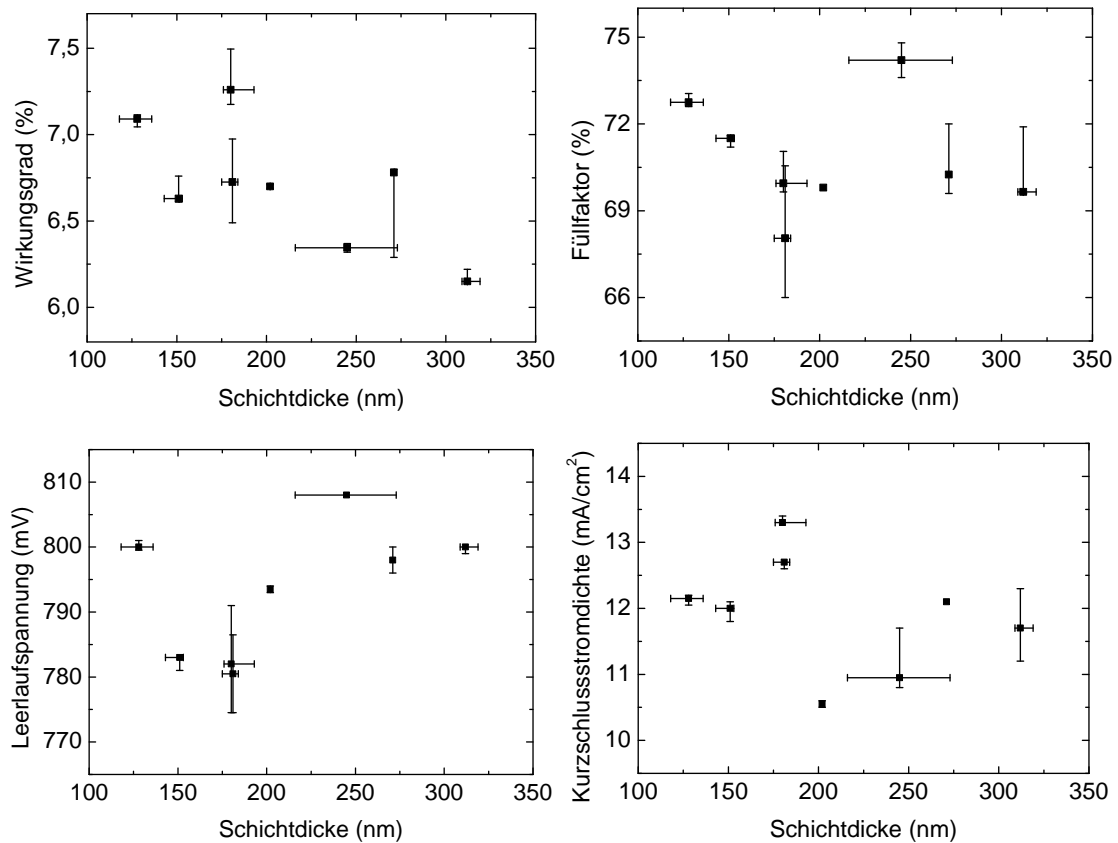


Abbildung 4.18: Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen im regulären Aufbau.

Das Potential dieses Materialsystems lässt sich auch an einer ausgewählten Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von $\eta = 7,5\%$ erkennen, deren jU -Kennlinie in Abbildung 4.19(a) gezeigt ist. Die Zelle weist einen hohen Kurzschlussstrom von $j_{SC} = 14,4 \text{ mA/cm}^2$ auf, während $U_{OC} = 780 \text{ mV}$ und $FF = 67\%$ sogar noch ein leichtes Steigerungspotential bergen. Weiterhin zeigt die in Abbildung 4.19(b) dargestellte externe Quanteneffizienz einen gleichmäßigen Verlauf ($EQE > 50\%$) über den gesamten Wellenlängenbereich. Das heißt, alle im Absorptionbereich der *bulk-heterojunction* einfallenden Photonen tragen gleichmäßig zum Photostrom bei.

Insgesamt erreichen Merck BDT-3 basierte Solarzellen mit $\eta > 7\%$ die höchsten Wirkungsgrade der hier untersuchten BDT-basierten DA-Polymere. Aufgrund der gleichmäßigen Quanteneffizienz, des geringen Einflusses der Schichtdicke auf die Solarzellenperformance, sowie der Möglichkeit mehr als 300 nm dicke Absorberschichten zu verwenden, ist dieses Polymer insbesondere für die Herstellung organischer Solarzellen über Druck- oder Beschichtungsprozesse interessant.

4.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden mit PSBTBT-, PCDTBT- und drei BDT-basierten DA-Polymeren fünf Materialsysteme evaluiert, die in Solarzellen Wirkungsgrade von $\eta > 5,0\%$ erreichen. Die höchste Kurzschlussstromdichte zeigen PSBTBT-basierte Solarzellen, die aufgrund ihrer geringen Bandlücke auch als *low-*

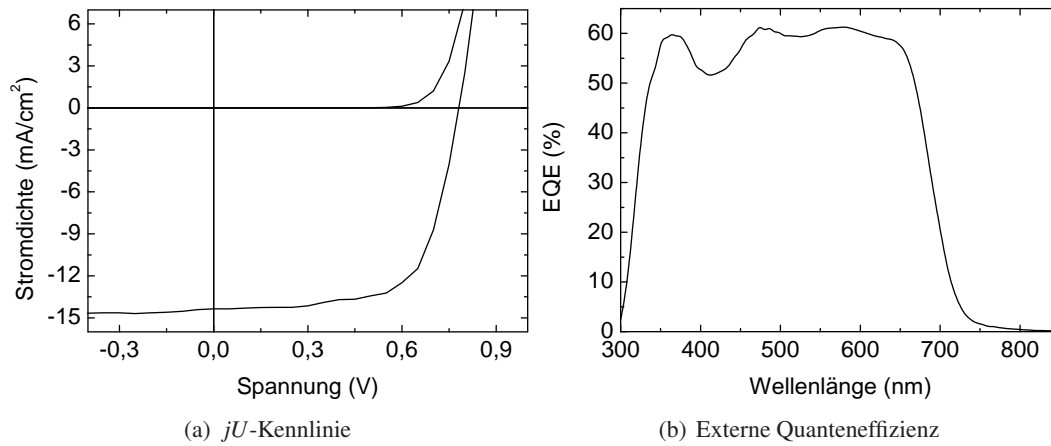


Abbildung 4.19: jU -Kennlinie und externe Quanteneffizienz einer Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 7,5 %.

bandgap-Partner in Tandemsolarzellen verwendet werden können. Auch das Polymer PCDTBT ist für organische Tandemsolarzellen geeignet, da es eine hohe Temperatur- und Luftbeständigkeit aufweist und somit nicht durch Heizschritte bei der Applikation weiterer Materialien beschädigt wird. Weiterhin wird die maximale Effizienz PCDTBT-basierter Solarzellen mit Absorberschichten um 80 nm erreicht, so dass das durch die Schicht transmittierte Licht ausreichen kann um eine dahinter liegende zweite Solarzelle effizient zu betreiben. Anhand von BDT-basierten DA-Polymeren wurde der Einfluss unterschiedlicher Akzeptormomere in Kombination mit einer einheitlichen Donoreinheit evaluiert. Dabei wurde gezeigt, dass sowohl die Morphologie der *bulk-heterojunction* als auch die elektrischen Eigenschaften der Solarzellen durch die Änderung der Akzeptoreinheit modifiziert werden können. Die Klasse der BDT-basierten DA-Polymeren ist insbesondere im Hinblick auf eine industrielle Fertigung der Solarzellen attraktiv, da hohe Wirkungsgrade von $\eta > 7\%$ erreicht werden können und die Dicke der *bulk-heterojunction* nur einen moderaten Einfluss auf die Solarzellenkenngrößen hat, wodurch gewisse Fertigungstoleranzen erlaubt werden.

5 Semi-transparente Solarzellen

Eine weitere Herausforderung bei der Entwicklung von Tandemsolarzellen ist das Ersetzen der opaken Metallelektrode durch eine transparente Elektrode, da erst die Integration einer transparenten Elektrode das Stapeln von zwei Solarzellen ermöglicht. Ferner eröffnen semi-transparente Solarzellen völlig neue Anwendungsfelder für die organische Photovoltaik. So könnten semi-transparente Solarzellen mit einer Absorption im Infraroten beispielsweise in Fenstern integriert werden, die ausschließlich für sichtbares Licht durchlässig wären. Weiterhin können semi-transparente Solarzellen in Fenstern oder Autos zur teilweisen Abschattung des Sonnenlichtes oder zur Verdunkelung des Innenraums verwendet werden. Neben guten elektrischen Eigenschaften müssen semi-transparente Solarzellen für solche Applikationen bestimmte anwendungsspezifische optische Eigenschaften erfüllen. Beispielsweise dürfen semi-transparente Solarzellen in Verschattungseinrichtungen für Bürogebäude den Farbeindruck des einfallenden Lichtes nicht verfälschen, um ein angenehmes Arbeiten in dem Gebäude zu ermöglichen.

Im folgenden Kapitel wird daher gezeigt wie die opake Kathode der Solarzellen durch eine transparente Elektrode ersetzt werden kann. Als Elektrodenmaterialien wurden eine hochleitfähige Formulierung der flüssig-prozessierbaren Polymerdispersion PEDOT:PSS sowie gesputtertes Aluminium dotiertes Zinkoxid (ZnO:Al) verwendet. Bei der Verwendung von PEDOT:PSS als Kathode muss zwischen bulk-heterojunction und PEDOT:PSS eine n-dotierte Zwischenschicht zur Anpassung der Energieniveaus der Solarzelle eingefügt werden. Auf P3HT:PC₆₁BM Solarzellen wurde diese mittels thermischen Verdampfens durch eine Schattenmaske appliziert, wodurch PEDOT:PSS die bulk-heterojunction selektiv benetzt und somit strukturierte Elektroden aus der Flüssigphase appliziert werden können. Weiterhin wurden semi-transparente PSBTBT:PC₇₁BM Solarzellen mit gesputterter ZnO:Al Kathode untersucht. Diese Solarzellen weisen aufgrund ihrer homogenen Absorption im sichtbarem Wellenlängenbereich einen neutralen Farbeindruck auf. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften des transmittierten Lichtes wurden Farbwiedergabeindex (CRI) und Farbtemperatur (CCT) für verschiedene Beleuchtungsszenarien berechnet. Mit einem CRI von 83 und einer CCT von 5307 K ist das Transmissionsspektrum unter Beleuchtung mit dem ASTM AM 1.5G Spektrum bereits mit der Beleuchtung einer Metallhalogenidlampe vergleichbar und damit für den Einsatz in realen Anwendungen geeignet.¹

5.1 PEDOT:PSS-Kathoden

Wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben wurde, bildet die Polymerdispersion PEDOT:PSS nach der Zugabe des hochsiedenden Lösemittels DMSO zu der wässrigen Dispersion hochleitfähige transparente Polymerschichten. Weiterhin ist PEDOT:PSS ein Löcher leitendes Material, dessen Austrittsarbeit bei etwa 5,2 eV liegt [30]. Aufgrund dieser Eigenschaften kann das häufig als Anode verwendete ITO durch PEDOT:PSS ersetzt

¹Semi-transparente Solarzellen mit PEDOT:PSS-Kathoden wurden gemeinsam mit Dipl.-Ing. Felix Nickel entwickelt. Die ZnO:Al-Kontakte wurden von Dr.-Ing. Andreas Bauer am ZSW Baden-Württemberg gesputtert und die optischen Eigenschaften der Transmissionsspektren von Dr.-Ing. Alexander Colsmann berechnet. Teile der Ergebnisse wurden bereits in den Referenzen [127, 69, 128] publiziert.

werden, um so beispielsweise ITO-freie organische Solarzellen [67, 68] oder Leuchtdioden [129] herzustellen. Weiterhin können hochleitfähige PEDOT:PSS-Schichten über Druck- und Beschichtungsprozesse auf flexiblen Substraten aufgetragen werden und weisen eine hohe mechanische Stabilität auf, die für Rolle-zu-Rolle-Prozesse benötigt wird [130, 131]. Die Herstellung einer PEDOT:PSS-Kathode erfordert jedoch die Integration einer weiteren Zwischenschicht in den Solarzellenstapel, da die Kathode eine möglichst niedrige Austrittsarbeit besitzen sollte, um einen ausreichenden Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* und eine effiziente Elektronenextraktion aus der Solarzelle zu gewährleisten (siehe Kapitel 2.2). Die n-dotierte Zwischenschicht wird dazu zwischen *bulk-heterojunction* und PEDOT:PSS-Kathode eingebracht. Die n-Dotierung organischer Halbleiter ist insbesondere in der Vakuumtechnologie ein etabliertes Verfahren [132], wobei sowohl kationische Farbstoffe [133, 134] als auch Alkalimetalle oder Alkalisalze als Dotanden genutzt werden können [135, 136]. Die folgenden drei vakuumsublimierbaren Materialsysteme wurden als n-dotierte Zwischenschichten zur Elektronenextraktion in P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen untersucht: Lithium dotiertes Bathophenanthrolin (BPhen:Li), sowie Rhodamin B als Dotand für das Fullerene C₆₀ (C₆₀:RhB) und 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic-Dianhydride (NTCDA:RhB). Die Strukturformeln der Materialien sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

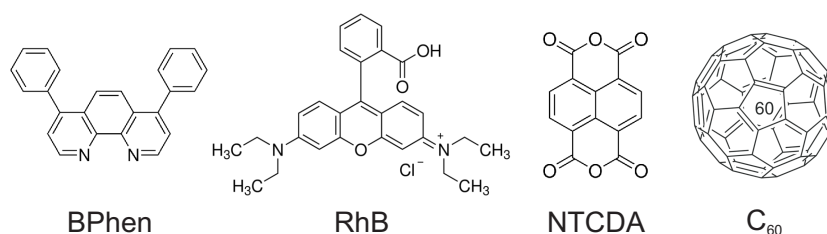


Abbildung 5.1: Strukturformeln der vakuumsublimierbaren Materialsysteme zur Herstellung einer n-dotierten Zwischenschicht in P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen.

Um die Funktion der n-dotierten Schichten zu überprüfen wurden zunächst opake P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen im regulären Aufbau hergestellt, wobei die Elektronenextraktionsschicht zwischen *bulk-heterojunction* und Aluminium-Elektrode eingefügt wurde. Nach dem Aufschleudern von PEDOT:PSS und P3HT:PC₆₁BM wurden die Proben in den Vakuumrezipienten eingebaut und die n-dotierte Zwischenschicht sowie die Aluminiumelektrode aufgedampft. Zur Abscheidung der n-dotierten Schichten wurden Matrixmaterial und Dotand gleichzeitig aus zwei unterschiedlichen Quellen verdampft (Coverdampfung). Die Aufdampfraten beider Materialien wurden über Schwingquarze gemessen und so das gewünschte Dotierverhältnis eingestellt. Die molaren Mischungsverhältnisse betragen 1:1 für BPhen:Li, 15:1 für C₆₀:RhB und 42:1 für NTCDA:RhB. Die Zellarchitektur sowie die zugehörigen *jU*-Kennlinien sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

Die Leerlaufspannungen der Solarzellen zeigen, dass RhB-dotiertes NTCDA oder C₆₀ keine geeigneten Transportschichten zur Elektronenextraktion bilden. Die tief liegenden LUMO-Niveaus von NTCDA ($E_{\text{LUMO}} = -4,5 \text{ eV}$) und C₆₀ ($E_{\text{LUMO}} = -4,3 \text{ eV}$) und damit ebenfalls tief liegenden Fermi-niveaus der Materialien führen zu einer verminderten Leerlaufspannung, was den Wirkungsgrad der Solarzellen begrenzt. Im Gegensatz dazu liegt das LUMO-Niveau von BPhen bei etwa $-3,0 \text{ eV}$ und die Leerlaufspannung der Solarzellen mit BPhen:Li-Zwischenschicht bei etwa 600 mV. Damit entspricht die Leerlaufspannung dem Wert, der auch bei der Verwendung einer etablierten Kalzium/Aluminium-Elektrode erreicht wird, weshalb BPhen:Li für die Herstellung semi-transparenter Solarzellen ausgewählt wurde. Im nächsten Schritt

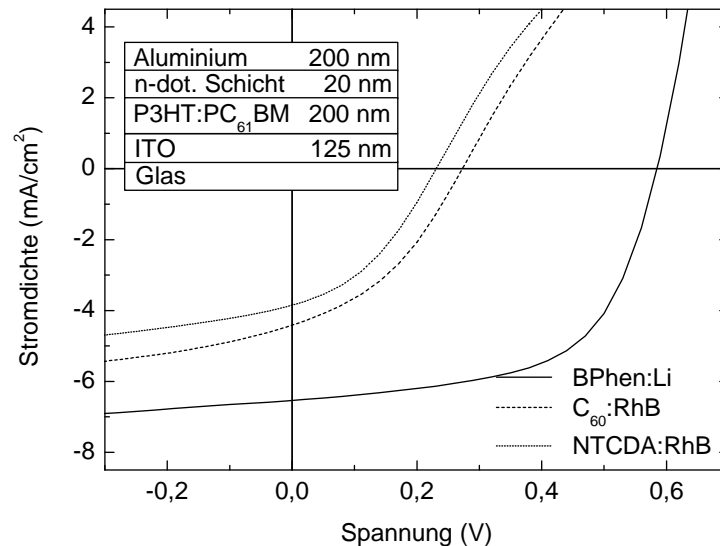


Abbildung 5.2: jU -Kennlinien von P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit verschiedenen elektrisch dotierten Anpassungsschichten zwischen *bulk-heterojunction* und Aluminium-Elektrode. Zusätzlich ist die Solarzellenarchitektur schematisch gezeigt.

wird der Stromfluss durch eine BPhen:Li/PEDOT:PSS-Diode gemessen, um zu überprüfen wie effizient der Elektronen-getragene Stromfluss durch die BPhen:Li-Schicht in einen Loch-getragenen Strom in der PEDOT:PSS-Schicht umgewandelt wird. Zusätzlich wurden an der Grenzfläche zwischen BPhen:Li und PEDOT:PSS Goldcluster eingebracht, um die Rekombinationswahrscheinlichkeit der Elektronen und Löcher zu erhöhen. Dazu wurden nominell 3 nm Gold auf die BPhen:Li-Schicht aufgedampft, was zu einer Clusterbildung führt [137, 138]. Die jU -Kennlinien beider Dioden sind in Abbildung 5.3 dargestellt und zeigen, dass der Stromfluss durch die Diode durch die Integration der Goldcluster um mehr als eine Größenordnung erhöht werden kann. Ein ähnlicher Effekt wurde auch in Tandemsolarzellen beobachtet, in denen Edelmetallcluster die Elektron-Loch-Rekombination am Mittelkontakt unterstützen können [46, 139, 49].

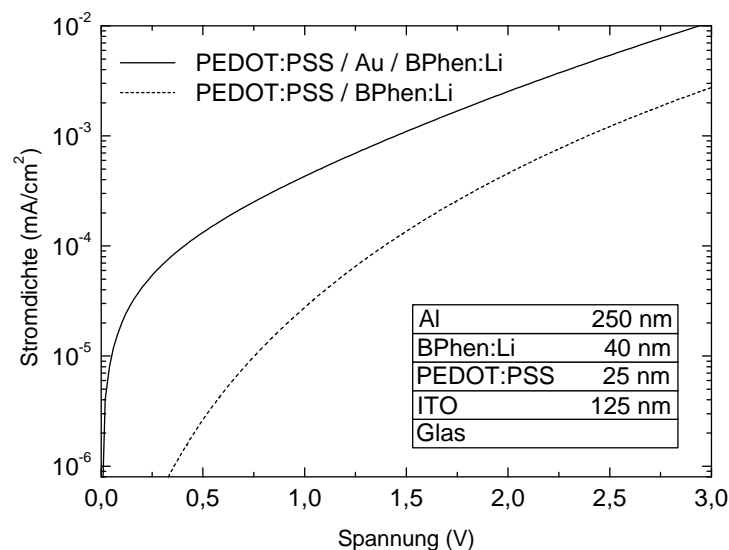


Abbildung 5.3: jU -Kennlinien von PEDOT:PSS/BPhen:Li pn-Dioden. Durch das Einbringen von Goldclustern an der Grenzfläche der beiden Materialien wird der Stromfluss durch die Diode um etwa eine Größenordnung erhöht.

Um einen strukturierten Auftrag der Polymerkathode zu ermöglichen, wurden BPhen:Li und Gold durch

eine Schattenmaske auf eine P3HT:PC₆₁BM *bulk-heterojunction* aufgedampft, wodurch diese nur selektiv beschichtet wurde. Dabei zeigte sich, dass die PEDOT:PSS-Formulierung nicht auf der unpolaren P3HT:PC₆₁BM-Oberfläche, sondern lediglich auf den aufgedampften Strukturen haftet. Daher kann die Polymerelektrode anschließend per *Spincoating* strukturiert aufgebracht werden. Mittels Kontaktwinkelmessungen wurde das Benetzungsverhalten der PEDOT:PSS-Formulierung den unterschiedlichen Oberflächen genauer untersucht. Während PEDOT:PSS auf P3HT:PC₆₁BM einen Kontaktwinkel von $99^\circ \pm 2^\circ$ bildet, was eine sehr schlechte Benetzung anzeigt, wird auf BPhen ein geringerer Winkel von $69^\circ \pm 6^\circ$ gemessen. Dieser reduziert sich auf Lithium dotiertem BPhen weiter zu $55^\circ \pm 3^\circ$. Durch das Aufbringen der Goldcluster auf BPhen oder BPhen:Li erhöht sich der Kontaktwinkel auf jeweils $70^\circ \pm 3^\circ$. Damit benetzt PEDOT:PSS auf BPhen:Li/Au deutlich besser als auf P3HT:PC₆₁BM, was die selektive Beschichtung der PEDOT:PSS Kathode ermöglicht.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse konnten semi-transparente organische Solarzellen im regulären Aufbau mit einer BPhen:Li/Au/PEDOT:PSS (Clevios PH750 + 5 % DMSO) Kathode gestellt werden. Die Leitfähigkeit der gewählten PEDOT:PSS-Formulierung PH750 beträgt nach der Zugabe von 5 % DMSO etwa 570 S/cm^2 [68]. Die Struktur der Solarzelle, sowie eine typische jU -Kennlinie sind in Abbildung 5.4 gezeigt.

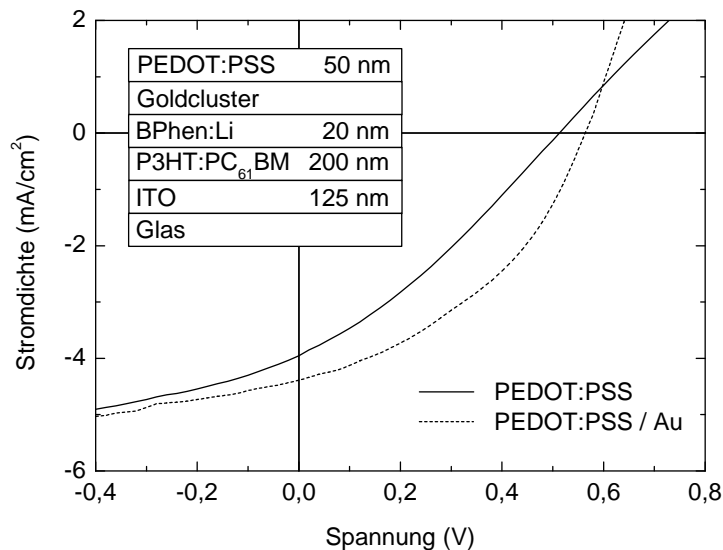


Abbildung 5.4: jU -Kennlinien einer semi-transparenten P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle mit PEDOT:PSS-Kathode, sowie einer zusätzlichen Goldschicht auf der PEDOT:PSS-Elektrode zur Verbesserung der lateralen Leitfähigkeit. Zusätzlich ist die Architektur der Solarzelle schematisch dargestellt.

Die Leerlaufspannung der semi-transparenten Solarzellen liegt mit 513 mV etwas unter der mit einer Kalziumelektrode erreichbaren Spannung von 600 mV. Dennoch zeigt die hohe Leerlaufspannung dass ein effizienter Kontakt zwischen BPhen:Li und PEDOT:PSS gebildet und eine effiziente Ladungsträgerextraktion aus dem Bauteil ermöglicht wird. Die Solarzellen weisen jedoch einen hohen Serienwiderstand (R_S) von $105 \Omega \text{cm}^2$ auf. Ein Grund für den hohen R_S kann die gegenüber Metall verminderte Leitfähigkeit von PEDOT:PSS sein. Daher wurde in Referenzsolarzellen die PEDOT:PSS-Kathode mit einer zusätzlichen Goldschicht bedampft. Eine typische Kennlinie dieser Referenzsolarzellen ist ebenfalls in Abbildung 5.4 gezeigt. Wie erwartet weist diese Solarzelle einen geringeren R_S von $25 \Omega \text{cm}^2$ auf, da die laterale Leitfähigkeit der Kathode durch die Goldschicht verbessert wird. Durch den verminderten R_S steigt der Füllfaktor

der Solarzelle von 30 % auf 40 % an und ihre Leerlaufspannung erhöht sich auf 570 mV. Die gesteigerte Leerlaufspannung kann mit dem geringeren Spannungsabfall entlang der Gold-beschichteten PEDOT:PSS-Elektrode erklärt werden. Demnach kann der moderate Wirkungsgrad der semi-transparenten Solarzelle ($\eta = 0,6\%$) durch eine Steigerung der Leitfähigkeit der PEDOT:PSS-Elektrode weiter verbessert werden.

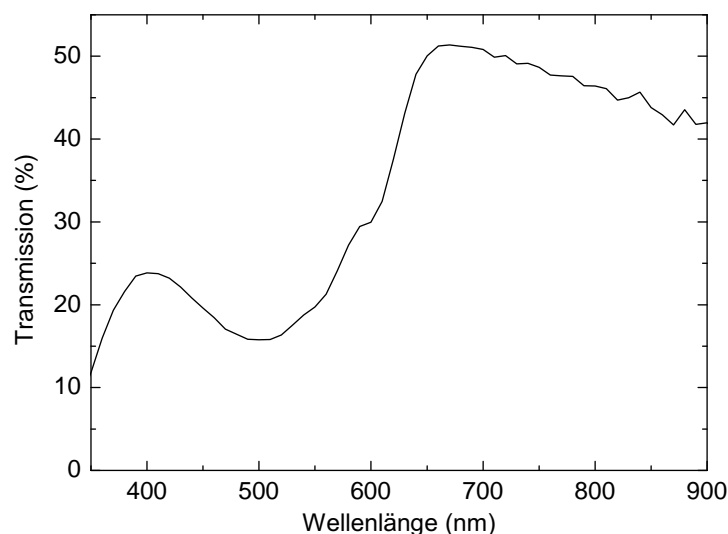


Abbildung 5.5: Transmissionsspektrum einer semi-transparenten Solarzelle mit PEDOT:PSS-Kathode sowie ein Foto der Solarzelle.

Eine weitere wichtige Messgröße für semi-transparente Solarzellen ist das Transmissionsspektrum der Solarzelle, welches in Abbildung 5.5 gezeigt ist. Während die Transmission der Zelle für Wellenlängen unter 600 nm lediglich zwischen 15 % und 30 % liegt, steigt sie zwischen 650 nm bis 700 nm auf über 50 % an. Dies ist im Wesentlichen auf die Absorption der P3HT:PC₆₁BM-Mischschicht zurückzuführen, die erst bei etwa 650 nm beginnt. Das Absorptionsmaximum von P3HT um 500 nm stimmt mit dem Minimum der Transmission der Solarzelle überein. Demnach wird die Absorption der semi-transparenten Solarzelle im Wesentlichen durch das Absorberpolymer bestimmt. Wie im Foto zu erkennen ist, weist die semi-transparente Solarzelle die für P3HT typische rot-braune Farbe auf. Sowohl die elektrischen Eigenschaften als auch der Farbeindruck können daher durch die Verwendung eines anderen Absorberpolymers modifiziert werden.

5.2 ZnO:Al-Kathoden

Im folgenden Abschnitt werden semi-transparente Solarzellen mit einer gesputterten Lithium-Cobalt(III)-oxid/Al/ZnO:Al (LiCoO₂/Al/ZnO:Al) Kathode untersucht. Der Sputterprozess wurde am Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW) in Stuttgart entwickelt und dort von Dr. Andreas Bauer durchgeführt [140, 141]. Als Absorberpolymer wurde PSBTBT verwendet, dessen Absorption bei etwa 850 nm beginnt. So konnten semi-transparente Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von etwa 3 % und neutralem Farbeindruck realisiert werden.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben wurde, ist PSBTBT ein DA-Polymer mit kleiner Bandlücke, womit in *bulk-heterojunction* Solarzellen mit opaker Kalzium/Aluminium-Elektrode Wirkungsgrade von über 5 % erreicht werden können. Grundlage für die gute Effizienz dieses Materialsystems ist der hohe Photostrom von etwa 15 mA/cm². Die Herstellung der Solarzellen muss jedoch ausschließlich unter Stickstoffatmosphäre erfol-

gen, um Degradation durch den Einfluss von Sauerstoff und Wasser zu vermeiden. Da eine vollständige inerte Herstellung der semi-transparenten Solarzellen mit gesputterter Kathode nicht möglich war, wurden die opaken Referenzsolarzellen vor dem Aufdampfen der Elektrode Luft ausgesetzt. Als Kathode werden sowohl Kalzium/Aluminium- (Ca/Al) als auch Lithiumfluorid/Aluminium- (LiF/Al) Elektroden verwendet. Insbesondere die LiF/Al-Elektroden können als Referenz für das gesputterte System angesehen werden. Das PSBTBT:PC₇₁BM-Mischungsverhältnis beträgt 1:1 und die Materialien werden gemeinsam in ortho-Dichlorbenzol (oDCB) gelöst. Die aktiven Schichten werden mittels *Spincoating* abgeschieden, wobei die Polymer-Fulleren-Lösung zuvor auf 90 °C erwärmt und warm aufgeschleudert wird. Die charakteristischen Kenngrößen der unterschiedlichen Solarzellen sind in Tabelle 5.1, ihre *jU*-Kennlinien in Abbildung 5.6 zusammengefasst.

Tabelle 5.1: Kenngrößen von PSBTBT:PC₇₁BM-basierten *bulk-heterojunction*-Solarzellen in regulärer Bauweise.

Kathode	Herstellung	Zellfläche (cm ²)	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{OC} (mV)	FF (%)	η (%)
Ca/Al	inert	24	15,0	558	58	5,5
Ca/Al	ambient	24	11,1	573	53	3,7
LiF/Al	ambient	13,9	10,9	583	44	2,8
LiCoO ₂ /Al/ZnO:Al	ambient	13,9	10,7	608	42	2,8

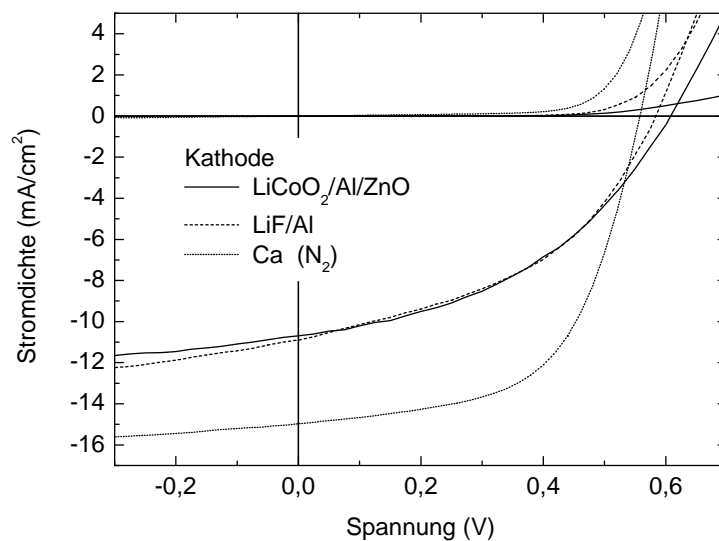


Abbildung 5.6: *jU*-Kennlinien von PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen mit unterschiedlichen Kathoden im Aufbau: Glas / ITO (125 nm) / PSBTBT:PC₇₁BM (80 nm) / Kathode. Während die Solarzelle mit Kalzium-Kathode vollständig unter N₂-Atmosphäre hergestellt wurde, wurden die beiden anderen Solarzellen während der Herstellung Luft ausgesetzt.

Aus Tabelle 5.1 ist ersichtlich, wie empfindlich PSBTBT gegenüber Sauerstoff und Luft ist, da der Wirkungsgrad von Solarzellen mit Ca/Al-Kathode von 5,5 % auf 3,7 % reduziert wird, indem die *bulk-heterojunction* vor Aufbringen der Elektrode Luft ausgesetzt wird. Referenzzellen mit LiF/Al-Kathode sowie semi-transparenten Solarzellen mit LiCoO₂/Al/ZnO:Al-Kathode weisen eine noch stärker reduzierte Effizienz von 2,8 % auf. Während eine thermische Nachbehandlung der Zellen mit opaker Elektrode den Wirkungsgrad nicht verbessern kann, müssen die semi-transparenten Solarzellen mit gesputterter Kathode 16 Minuten bei 135 °C ausgeheizt werden um die maximale Effizienz zu erreichen. Dies ist jedoch nicht auf eine Änderung der Morphologie der PSBTBT:PC₇₁BM-*bulk-heterojunction* zurückzuführen, sondern auf ein

Ausheilen von Sputterschäden am Kontakt zwischen Kathode und aktiver Schicht [140]. Aus der Steigung der jU -Kennlinien in Vorwärtsrichtung lässt sich ableiten, dass der Wirkungsgrad der semi-transparenten Solarzelle unter anderem durch den Serienwiderstand begrenzt wird. Er beträgt etwa $11 \Omega \text{cm}^2$ und ist damit höher als der R_S von Solarzellen mit opaker Kathode ($\approx 4 \Omega \text{cm}^2$). Der höhere R_S kann unter anderem durch die, im Vergleich mit Metallen, geringere Leitfähigkeit des ZnO:Al sowie den Luftkontakt der *bulk-heterojunction* verursacht werden.

Neben den elektrischen Kenngrößen wurden auch die optischen Eigenschaften der semi-transparenten Solarzelle untersucht. Die bereits in Abbildung 4.3 gezeigte externe Quanteneffizienz einer opaken PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle mit Ca/Al-Kathode zeigt einen ausgeglichenen Verlauf über den gesamten Bereich des sichtbaren Lichtes bis 850 nm. Auch die in Abbildung 5.7 dargestellte Transmission der semi-transparenten Solarzelle folgt sehr gut dem Verlauf des Sonnenspektrums, was den im Foto erkennbaren neutralen Farbeindruck der Solarzellen erklärt. Dabei ist anzumerken, dass der Farbeindruck der Solarzelle nicht nur von dem verwendeten lichtabsorbierenden Polymer, sondern auch von den weiteren verwendeten Materialien und der durch Dünnschichtinterferenzen bestimmten optischen Feldverteilung in dem Bauelement abhängt.

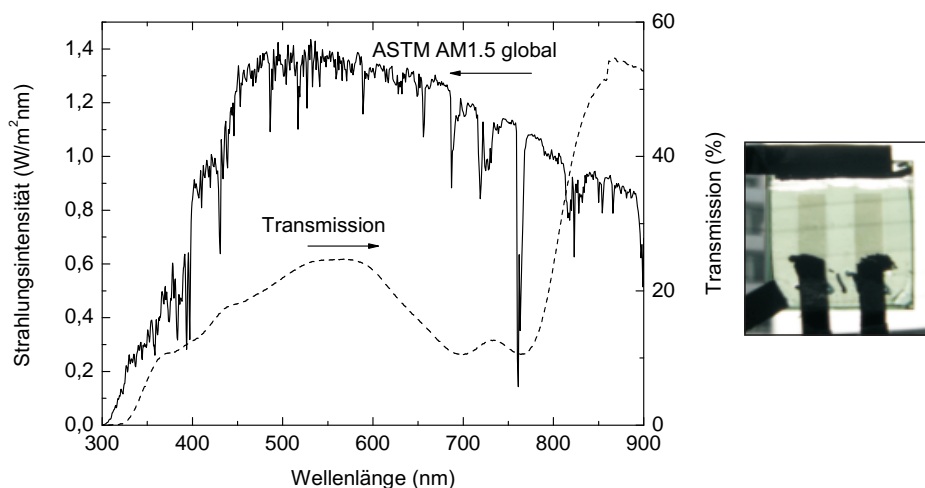


Abbildung 5.7: Transmission der semi-transparenten PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle mit gesputterter ZnO:Al-Kathode im Vergleich zum ASTM AM 1.5G Sonnenspektrum. Das Foto zeigt zwei semi-transparente Solarzellen (grau) auf einem Glassubstrat.

Der Farbeindruck des durch die Solarzelle transmittierten Lichtes kann in der CIE Normfarbtafel angegeben werden. Dazu werden die Tristimuluswerte X (rot), Y (grün), Z (blau) des transmittierten Lichtes berechnet, indem das gemessene Transmissionsspektrum für jede Wellenlänge mit den tabellierten Tristimuluskurven x , y , z multipliziert wird. Aus den Tristimuluswerten können anschließend die x -, y -Koordinaten der CIE Normfarbtafel berechnet werden, in der als Grundbedingung gilt $x + y + z = 1$. Demnach kann bei bekannten x -, y -Werten der z -Wert über die Gleichung

$$z = 1 - x - y \quad (5.1)$$

ermittelt werden. Für die Koordinaten x, y gilt:

$$x = \frac{X}{X+Y+Z} \quad (5.2)$$

$$y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (5.3)$$

Da der Farbeindruck des transmittierten Lichtes insbesondere von dem Spektrum des auf die Zelle einfallenden Lichtes abhängt werden die x-, y-Koordinaten für verschiedene Beleuchtungsszenarien berechnet. Als Lichtquellen dienen (1) ein energiegleicher Strahler (CIE Normbeleuchtung E), (2) das Sonnenspektrum nach ASTM AM1.5G und (3) diffuses Tageslicht nach ASTM 1.5, das lediglich den gestreuten Anteil des Sonnenlichtes enthält. Die Farbkoordinaten für die unterschiedlichen Szenarien sind in Tabelle 5.2 aufgeführt. Die Farbkoordinaten bei Beleuchtung mit einem energiegleichem Strahler liegen mit $(x; y) = (0,3397; 0,3690)$ besonders nahe an dem so genannten Weißpunkt $(x; y) = (1/3; 1/3)$. Damit erscheint das transmittierte Licht weiß für das menschliche Auge. Da jeder Punkt entlang der Strahlungskurve eines schwarzen Körpers als weiß wahrgenommen wird, ist die zugehörige Farbtemperatur (engl. *correlated color temperature*, CCT) eine weitere Messgröße für den Farbeindruck von Licht. Wenn die Farbkoordinaten von Licht nicht mit denen eines schwarzen Strahlers übereinstimmen, aber nahe dem Verlauf der Schwarzkörperkurve liegen, kann die CCT berechnet werden, indem die Farbtemperatur des nächstliegenden Punktes auf der Schwarzkörperkurve ermittelt wird. Für die Transmission einer mit einem energiegleichen Strahler beleuchteten semi-transparenten PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle ergibt sich damit eine Farbtemperatur von 5241 K, was nahezu der genormten Farbtemperatur für mittleres Sonnenlicht (5500 K) entspricht. Bei Beleuchtung mit dem ASTM AM1.5G Spektrum ergibt sich eine Farbtemperatur von 5307 K und für diffuses Tageslicht ein Kaltweiß mit einer Farbtemperatur von 7381 K.

Tabelle 5.2: CIE 1931 Farbkoordinaten, Farbtemperatur (CCT) und Farbwiedergabeindex (CRI) des durch eine semi-transparente PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle transmittierten Lichtes für verschiedene Beleuchtungsszenarien.

Lichtquelle	Farbkoordinaten (x; y)	CCT (K)	CRI
energiegleicher Strahler	(0,3397; 0,3690)	5241	86
ASTM AM1.5G	(0,3382; 0,3770)	5307	83
diffuses Tageslicht	(0,2968; 0,3307)	7381	85

Für eine Fensterintegration von semi-transparenten Solarzellen muss das transmittierte Licht nicht nur einen neutralen Farbeindruck und eine angenehme Farbtemperatur besitzen, sondern auch in der Lage sein alle Farben gut darzustellen. Als Messgröße dafür dient der sogenannte Farbwiedergabeindex (engl. *color rendering index*, CRI), der nach der Vorschrift CIE 13.3-1995 der internationalen Beleuchtungskommission berechnet werden kann [142]. Dazu werden die Farbkoordinaten des Spektrums im CIE 1960 UCS Farbraum berechnet und der nächstliegende Punkt des Verlaufs eines schwarzen Strahlers unterschiedlicher Temperatur in CIE 1960 UCS Farbraum ermittelt. Für die Berechnung des CRI ist ein maximaler Abstand $d = 0,0054$ von der Schwarzkörperkurve zulässig. Obwohl die Abstände von der Schwarzkörperkurve für die hier diskutierten Beleuchtungsszenarien etwas höher als erlaubt sind, wurden die entsprechenden CRIs in Ermangelung anderer Vorschriften berechnet. Die CRIs sind ebenfalls in Tabelle 5.2 angegeben. Den höchsten Farbwiedergabeindex CRI = 86 weist das Transmissionsspektrum eines energiegleichen Strahlers hinter einer PSBTBT-Solarzelle auf. Die Güte dieses Wertes zeigt der Vergleich mit einer herkömmlichen Metallhalogenidlampe, die bei einer Farbtemperatur von 4200 K einen CRI von 85 aufweist [143]. Auch für

die beiden anderen Szenarien liegen die CRIs mit 83 bei Beleuchtung mit direktem Sonnenlicht und 85 bei diffusem Tageslicht in diesem Bereich.

5.3 Zusammenfassung

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass die opake Elektrode einer organischen Solarzelle durch eine transparente Elektrode ersetzt werden kann, ohne die elektrische Funktion der Solarzelle zu beeinträchtigen. In regulären P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen wurde dazu eine n-dotierte BPhen:RhB-Zwischenschicht auf die *bulk-heterojunction* aufgedampft, auf der hochleitfähiges PEDOT:PSS selektiv benetzt. Die semi-transparenten Solarzellen weisen jedoch einen rötlichen Farbeindruck auf, weshalb sie beispielsweise für eine Fensterintegration nur bedingt geeignet sind. Dagegen besitzen semi-transparente PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen mit einem gesputterten ZnO:Al Top-Kontakt sehr gute optische Eigenschaften. Bei einem Wirkungsgrad von 2,8 % zeigten diese Solarzellen einen grauen Farbeindruck, weshalb durch die Solarzelle transmittiertes Sonnenlicht (nach ASTM AM1.5G) eine Farbtemperatur von 5307 K besitzt. Auch der Farbwiedergabeindex von 83 ist bereits mit dem einer Metallhalogenidlampe vergleichbar, was die technische Relevanz des Systems unterstreicht. Semi-transparente organische Solarzellen bieten weiterhin die Möglichkeit, sowohl die Solarzellen-Farbe als auch die Eigenschaften des transmittierten Lichtes anwendungsspezifisch anzupassen [144, 145].

6 Flüssigprozessierbare Tandemsolarzellen

Ein Ziel der organischen Photovoltaik ist es, durch eine auf Druck- und Beschichtungsprozessen beruhende Fertigung sehr kostengünstige Solarmodule herzustellen. In diesem Kapitel werden daher Tandemsolarzellen entwickelt, in denen alle funktionalen Schichten aus Lösungen abgeschieden werden, was die prinzipielle Übertragbarkeit des komplexen Konzepts der Tandemsolarzellen auf kosteneffiziente Fertigungsmethoden zeigt. Besonders sensibel ist dabei die Herstellung des Mittelkontaktes zur seriellen Verschaltung der beiden Teilsolarzellen. Dieser besteht aus einer Elektronen- und einer Löcher-leitenden Schicht, wobei Indium-dotierte Zinkoxidnanopartikel (IZO) als Elektronentransportschicht in Kombination mit PEDOT:PSS verwendet werden. Die Integration der Ladungsträgertransportschichten in den Solarzellenstapel ermöglicht weiterhin die Herstellung von Solarzellen sowohl im regulären (ITO-Anode, Metall-Kathode) als auch im invertierten (ITO-Kathode, Metall-Anode) Aufbau.

Zunächst wird die Synthese der IZO-Partikel in Abschnitt 6.1 kurz beschrieben und deren Integration in regulären Solarzellen gezeigt (Abschnitt 6.2). Durch die kathodenseitige IZO-Schicht wird die Stabilität der Solarzellen, wie in Abschnitt 6.3 beschrieben, verbessert. Während die Referenzsolarzellen an Luft irreversibel degradieren, kann die Performance von Solarzellen mit IZO-Zwischenschicht durch UV Bestrahlung wieder hergestellt werden. Die Herstellung effizienter invertierter Solarzellen mit einer IZO-Transportschicht wird in Abschnitt 6.4 diskutiert. Aufbauend auf diesen Ergebnissen wird in Abschnitt 6.5 die Herstellung von druckbaren Tandemsolarzellen gezeigt.¹

6.1 Mikrowellenunterstützte Polyolsynthese von IZO-Nanopartikeln

Zinkoxid ist ein im sichtbaren Wellenlängenbereich transparenter, Elektronen-leitender Halbleiter mit einer Bandlücke von etwa 3,3 eV [80]. Das Fermi-niveau von intrinsisch n-dotiertem ZnO liegt bei etwa -4,3 eV [149]. Anhand von Transistormessungen wurde eine gute n-Leitfähigkeit von ZnO-Nanopartikelfilmen nachgewiesen [150], so dass diese als Elektronentransportschicht in Polymersolarzellen verwendet werden können [81, 82, 151]. Auch zur Ausführung des Mittelkontakts einer Tandemsolarzelle können ZnO-Nanopartikel verwendet werden [52]. Aufgrund der Anlagerung von Sauerstoff an der ZnO-Oberfläche kann jedoch eine zusätzliche UV-Bestrahlung nötig sein, um den Sauerstoff wieder abzuspalten wodurch erst eine effiziente Funktion der Tandemsolarzelle ermöglicht wird [52, 152]. Eine Alternative zu dieser sogenannten Photodotierung stellt die Verwendung von extrinsisch dotiertem ZnO dar. Im Folgenden werden daher monodisperse Indium dotierte Zinkoxidnanopartikel (IZO) als Elektronentransportschicht in organischen Einzel- und Tandemsolarzellen verwendet.

Die IZO-Partikel wurden über eine mikrowellenunterstützte Polyolsynthese synthetisiert. Die Synthese der Nanopartikel erfolgte nach der Methode von Dr. Elin Hammarberg am Institut für anorganische Chemie unter der Leitung von Prof. Claus Feldmann und wurde in Referenz [153] publiziert. Die IZO-Dispersion

¹Dipl.-Phys. Tobias Stubhan, Dipl.-Ing. Felix Nickel und M.Sc. Alexander Schienle haben mich im Rahmen von Diplom- und Bachelorarbeiten bei der Entwicklung der Bauelemente unterstützt. Teile dieses Kapitels wurden in den Referenzen [146, 113, 147, 148] veröffentlicht.

zeigt eine bläuliche Farbe, was auf den erfolgreichen Einbau von Indium-Atomen in die ZnO-Kristalle hindeutet. Weiterhin wurde ein Indium-Anteil von 6 mol% über energiedispersive Röntgenspektroskopie gemessen [153]. Der hydrodynamische Radius der Partikel in der Lösung wurde über dynamische Lichtstreuung (DLS) gemessen und beträgt 16 nm. Zusätzlich wurden 400 Partikel mit einem Rasterelektronenmikroskop vermessen, was einen Partikeldurchmesser von 12 nm ergab. Die Kristallinität der Partikel konnte über hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) Aufnahmen, sowie Röntgenphotoelektronenbeugungsmessungen nachgewiesen werden [153]. Ein Foto der IZO-Dispersion in DEG, die zugehörige DLS-Messung sowie exemplarische REM- und TEM-Aufnahmen der Partikel sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

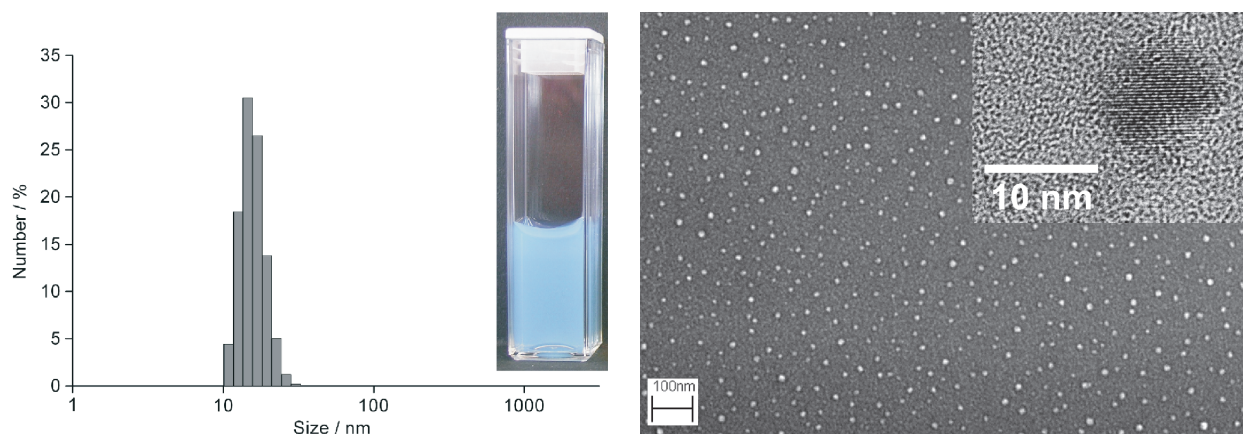


Abbildung 6.1: Links: DLS-Messungen zeigen einen hydrodynamischen Radius der Partikel von 16 nm. Rechts: REM-Aufnahme von IZO-Partikeln zur Bestimmung ihres Durchmessers (12 nm), sowie eine TEM-Aufnahme eines einzelnen Partikels zur Analyse der Kristallinität (nach [153]).

6.2 IZO-Transportschichten in regulären organischen Solarzellen

Zunächst werden der Einfluss einer IZO-Transportschicht zwischen P3HT:PC₆₁BM-*bulk-heterojunction* und Metall-Kathode auf die optoelektronischen Eigenschaften sowie die Luftstabilität regulärer organischer Solarzellen untersucht. Dabei wurden PEDOT:PSS (Clevios VPAI 4083) als Lochtransportschicht und Silber (Ag) als Metallkathode gewählt. Silber weist zum einen eine geeignete Austrittsarbeit und eine angemessene Luftstabilität aus, zum anderen kann es potentiell über Druck- und Beschichtungsprozesse appliziert werden [154, 155].

Damit die IZO-Partikel mittels *Spincoating* aufgebracht werden konnten, müssen sie zunächst in einem Lösemittel mit niedrigerem Siedepunkt als DEG redispersiert werden, um eine schnelle Trocknung des Nassfilms zu ermöglichen. Als Lösemittel wurde Ethanol (EtOH) ausgewählt, da dieses auf der P3HT:PC₆₁BM-Oberfläche benetzt ohne die Schicht anzulösen. Die IZO-Partikel sind in EtOH jedoch weniger stabil als in DEG, weshalb die Konzentration auf 1 Gew.-% begrenzt werden muss. Weiterhin agglomerieren die Partikel auf der unpolaren *bulk-heterojunction*, so dass keine geschlossenen IZO-Filme realisiert werden können. Durch die Zugabe von 1 mol% Polyvinylpyrrolidon (PVP) pro 1 Gew.-% IZO kann die Partikeldispersion stabilisiert und gleichzeitig die Agglomeration auf der P3HT:PC₆₁BM-Oberfläche verhindert werden [156]. Die Dicke der IZO-Schicht kann über die Konzentration der IZO-Dispersion in Ethanol eingestellt werden, die bei einer parallelen Erhöhung des PVP-Anteils auf mehr als 10 Gew.-% gesteigert werden kann.

Bei einer Variation der IZO-Konzentration zwischen 1 Gew.-% und 10 Gew.-% wurden IZO-Schichtdicken zwischen 35 nm und 210 nm auf der *bulk-heterojunction* erreicht. Die in Abbildung 6.2 dargestellten REM-Aufnahmen von IZO-Filmen auf P3HT:PC₆₁BM zeigen, dass ab einer Partikelkonzentration von 3 Gew.-% in Ethanol geschlossene IZO-Schichten gebildet werden.

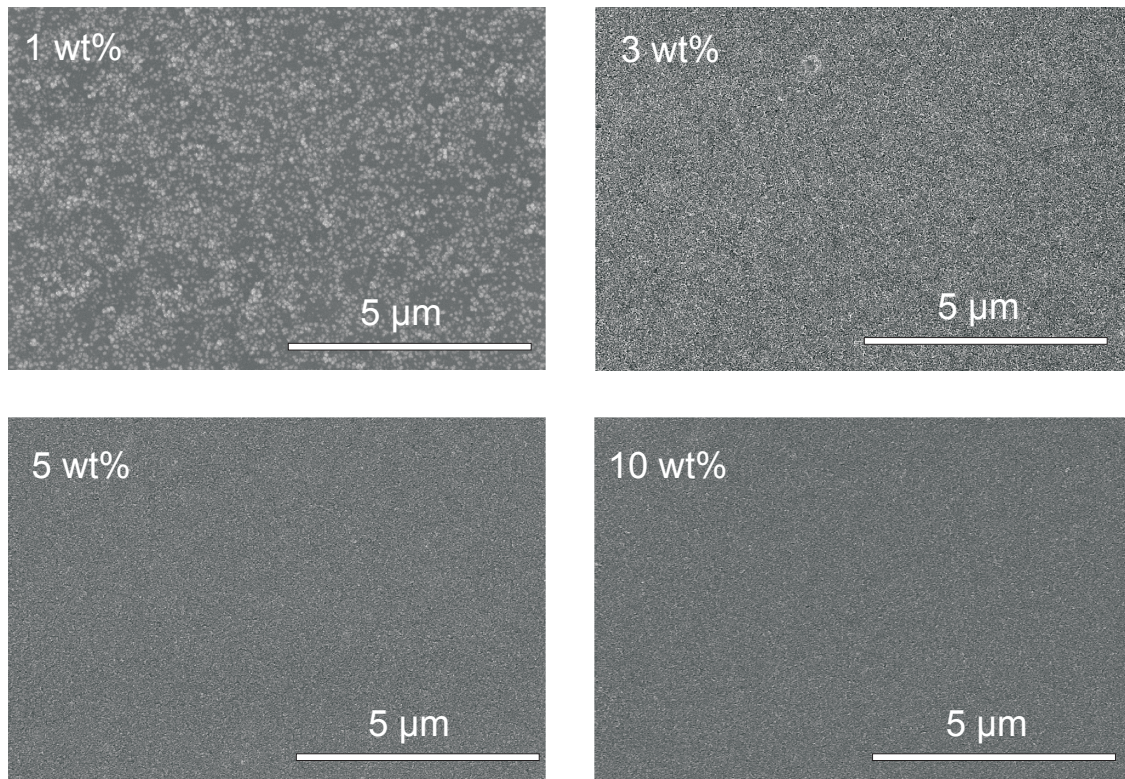
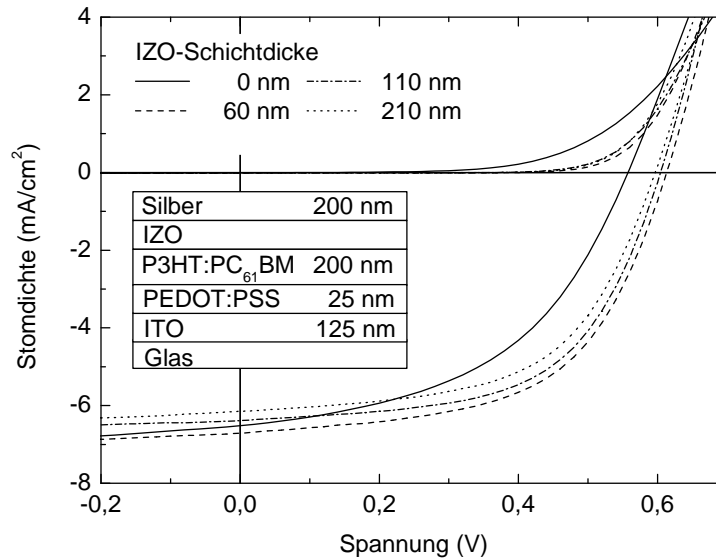


Abbildung 6.2: REM-Aufnahmen von IZO-Schichten die aus 1, 3, 5 und 10 Gew.-% konzentrierten IZO-Dispersionen abgeschieden wurden. Die Partikel sind in Ethanol dispergiert und mit Polyvinylpyrrolidon (1 mol% pro 1 Gew.-%) stabilisiert. Ab einer Partikelkonzentration von 3 Gew.-% in der Dispersion werden geschlossene IZO-Schichten gebildet.

Die Auswirkungen der IZO-Schicht auf die jU -Kennlinien der entsprechenden Solarzellen sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Dabei wurde eine Referenzsolarzelle ohne IZO-Zwischenschicht hergestellt und die Konzentration der IZO-Dispersion zwischen 3 Gew.-% und 10 Gew.-% und damit die Schichtdicke zwischen 60 nm und 210 nm variiert. Die charakteristischen Kenngrößen der Solarzellen sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Während die Referenzzelle eine Leerlaufspannung von 557 mV aufweist, steigt U_{OC} durch die Integration der IZO-Schicht auf bis zu 613 mV an. Gleichzeitig steigt auch der Füllfaktor von 48 % auf bis zu 58 %. Insbesondere die verbesserten Leerlaufspannungen und Füllfaktoren führen dazu, dass die Wirkungsgrade aller Solarzellen mit IZO-Zwischenschicht gegenüber der Referenzzelle ($\eta = 2,1\%$) deutlich erhöht wurden, mit einem Maximum von $\eta = 2,9\%$ bei Verwendung einer 60 nm IZO-Schicht.

Der Anstieg der Leerlaufspannung kann auf das im Vergleich zu Silber energetisch günstigere Elektronentransportniveau von ZnO zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass das Fermi-niveau des dotierten ZnOs nahe dem Leitungsband von ZnO ($E_C = -4,2\text{ eV}$) [157] liegt, ist es höher als die Austrittsarbeit von Silber ($\Phi_a = 4,3\text{ eV}$) [102]. Da das LUMO von PCBM ebenfalls $E_{LUMO} = -4,2\text{ eV}$ beträgt, verlieren die Elektronen beim PCBM/Ag-Übergang Energie, wodurch die Leerlaufspannung der Solarzelle reduziert wird. Durch das Einfügen einer dotierten IZO-Zwischenschicht gleichen sich die Elektronentransportniveaus energetisch an (engl. *fermi level alignment*) und die Leerlaufspannung wird effektiv angehoben. Die

Abbildung 6.3: jU -Kennlinien von regulären P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht.Tabelle 6.1: Kenngrößen regulärer P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht, sowie die Partikelkonzentration (Konz.) der verwendeten IZO-Dispersion und die zugehörige IZO-Schichtdicke.

Konz. (Gew.-%)	Dicke (nm)	j_{sc} (mA/cm ²)	U_{OC} (mV)	FF (%)	PCE (%)
0	0	6,52 ± 0,2	557 ± 4,6	48,0 ± 0,7	2,1 ± 0,1
3	60	6,71 ± 0,2	613 ± 2,0	56,8 ± 1,6	2,9 ± 0,1
5	110	6,39 ± 0,4	604 ± 5,5	58,1 ± 1,9	2,7 ± 0,2
10	210	6,15 ± 0,1	596 ± 3,4	56,9 ± 1,3	2,6 ± 0,1

resultierende schematische Bandstruktur der Bauelemente ist für beide Fälle in Abbildung 6.4 skizziert. Der gleichzeitige Anstieg des Füllfaktors der Solarzellen kann auf den verminderten Serienwiderstand (R_S) der Zellen zurückgeführt werden. Der R_S wurde aus der Steigung der Dunkelkennlinie in Durchlassrichtung berechnet und beträgt mit IZO-Transportschicht $R_{S,IZO} = 7 - 10 \Omega\text{cm}^2$ und ohne IZO $R_S = 20 \Omega\text{cm}^2$. Dabei wurde beobachtet, dass R_S für eine 60 nm dicke IZO-Schicht am geringsten ist und zu höheren Schichtdicken hin leicht zunimmt. Dies führt auch dazu, dass die Kurzschlussstromdichte mit steigender IZO-Schichtdicke leicht abnimmt (siehe Tabelle 6.1). Demnach weisen die Zellen mit einer gerade geschlossenen IZO-Schicht (60 nm) mit $\eta = 2,9\%$ den höchsten Wirkungsgrad auf.

6.3 Luftstabilität regulärer Solarzellen mit IZO-Elektronentransportschicht

Die Luftstabilität organischer Solarzellen ist ein weiterer kritischer Faktor für die Marktreife der Technologie. Hier konnte nachgewiesen werden, dass das Einfügen einer IZO-Zwischenschicht nicht nur die Effizienz der Solarzellen, sondern auch ihre Stabilität deutlich verbessert. Hauptursachen für die Degradation organischer Solarzellen sind unter anderem die Reaktion von Sauerstoff und Wasser mit den photoaktiven Materialien, das Eindiffundieren von Fremdatomen aus den Elektroden in die *bulk-heterojunction* oder die Oxidation von Elektroden oder Ladungsträgertransportschichten [158, 159, 160].

Zur Untersuchung der Stabilität der Bauelemente wurden die Solarzellen nach der ersten Charakterisierung entweder an Luft oder unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Nach drei und fünf Tagen wurden die Zellen er-

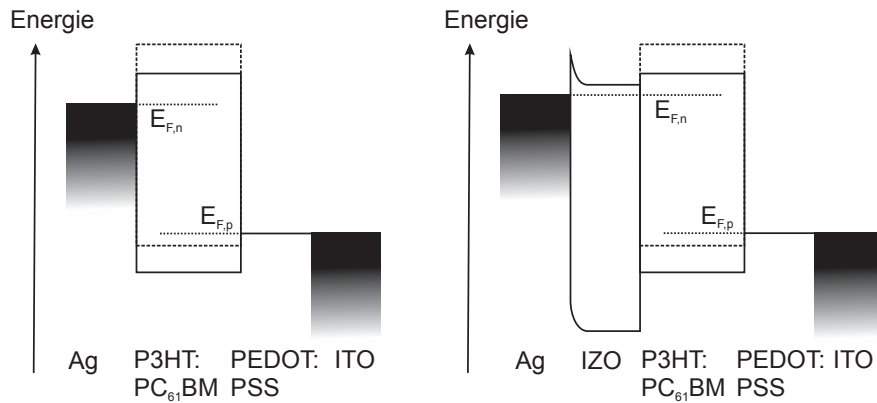


Abbildung 6.4: Schematische Darstellung der Bandstruktur von regulären Solarzellen im Leerlauf: links: ohne IZO-Transportschicht, rechts: mit IZO-Transportschicht. Durch das Einfügen der IZO-Transportschicht gleicht sich die Austrittsarbeit der Silberelektrode an das IZO-Ferminiveau an, wodurch die Leerlaufspannung der Solarzelle erhöht wird.

neut vermessen. Die Zellen mit IZO-Transportschicht wurden anschließend für drei Minuten UV-Strahlung ausgesetzt und die jU -Kennlinie ein weiteres Mal aufgenommen. Abbildung 6.5(a) zeigt den Verlauf der Kenngrößen der Referenzsolarzellen ohne IZO-Zwischenschicht. Während der Lagerung unter Stickstoffatmosphäre bleiben die Kenngrößen der Solarzelle stabil. Wird die Zelle dagegen an Luft gelagert werden alle Parameter deutlich reduziert. Der Wirkungsgrad der Solarzelle beträgt nach drei Tagen nur noch etwa 20 % und nach fünf Tagen etwa 10 % des Ursprungswertes. Verantwortlich für den starken Einbruch können insbesondere das Eindringen von Luftsauerstoff und Wasser in die *bulk-heterojunction* sowie die Oxidation der Silberelektrode sein [149, 158]. Das gleiche Experiment wurde mit Solarzellen mit IZO-Transportschicht wiederholt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.5(b) zusammengefasst. Bei der Lagerung der Solarzellen unter Stickstoffatmosphäre wurde wiederum keine signifikante Änderung der Kenngrößen beobachtet. Bei der Lagerung an Luft wurde der Wirkungsgrad der Solarzelle nach drei Tagen auf 70 % des Ursprungswertes reduziert. Ursache dafür ist der verminderte Füllfaktor der Solarzelle, da nahezu keine Änderung von U_{OC} und j_{SC} festgestellt wurde. Füllfaktor und Wirkungsgrad der Solarzelle können jedoch durch eine 3-minütige UV-Bestrahlung wieder auf den Ursprungswert angehoben werden. Nach weiteren zwei Tagen Lagerung an Luft wurde erneut ein verminderter Füllfaktor von etwa 60 % des Ausgangswertes gemessen. Auch für U_{OC} und j_{SC} wird ein leichter Rückgang beobachtet. Der Wirkungsgrad der Solarzelle beträgt daher lediglich 50 % des eingangs gemessenen Wertes. Nach einer erneuten UV-Bestrahlung der Solarzelle zeigt sich jedoch, dass auch diese ausgeprägte Degradation reversibel ist und die ursprüngliche Effizienz wieder hergestellt werden kann. Die UV-Bestrahlung der Solarzellen ohne IZO-Zwischenschicht hat dagegen keinen Einfluss auf die Solarzellenparameter.

Aus diesen Ergebnissen folgt, dass die Degradation der Solarzellen hauptsächlich durch die IZO-Schicht verursacht wird. Verbakel et al. zeigten, dass sich Sauerstoff an ZnO anlagern kann, wobei die Sauerstoffatome Elektronen aus dem ZnO-Leitungsband binden [152]. Dadurch wird die freie Ladungsträgerdichte und somit auch die Leitfähigkeit der Schicht ($\sigma = en\mu$) reduziert. Zusätzlich wird das Fermi-niveau in Richtung der Bandmitte verschoben. Die chemisorbierten Sauerstoffatome können jedoch durch UV-Strahlung wieder abgespalten und somit die ursprüngliche freie Ladungsträgerdichte im ZnO-Leitungsband wieder hergestellt werden [152]. Um zu überprüfen, ob die Anlagerung von Sauerstoff an der IZO-Schicht für die Degradation verantwortlich ist, wurde die Leitfähigkeit einer 110 nm dicken IZO-Schicht auf einem Glassubstrat gemessen.

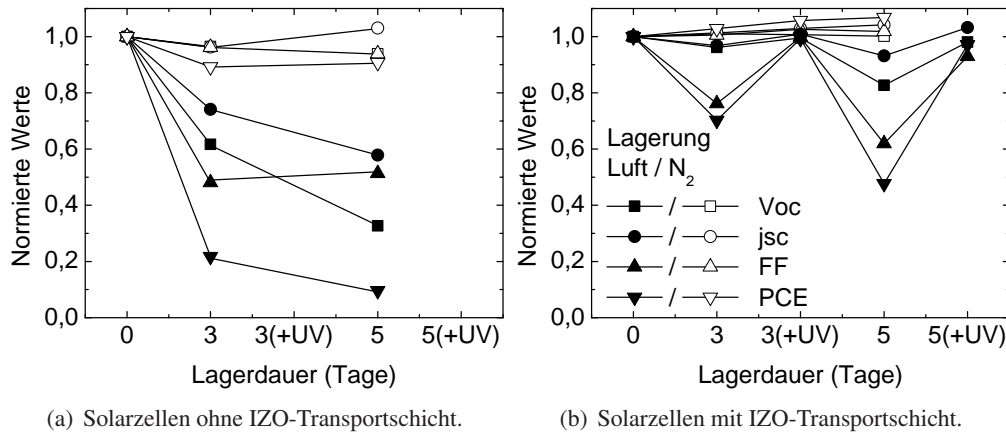


Abbildung 6.5: Änderung der Kenngrößen von Solarzellen (a) ohne und (b) mit IZO-Transportschicht nach drei und fünf Tagen Lagerung an Luft (gefüllte Symbole) oder unter Stickstoffatmosphäre (offene Symbole).

sen. Anschließend wurde die Probe analog zu den Solarzellen an Luft gelagert und ihre Leitfähigkeit vor und nach UV-Bestrahlung gemessen. Der Verlauf der ZnO-Leitfähigkeit ist in Abbildung 6.6 im Vergleich mit dem Wirkungsgrad einer Solarzelle mit IZO-Transportschicht dargestellt.

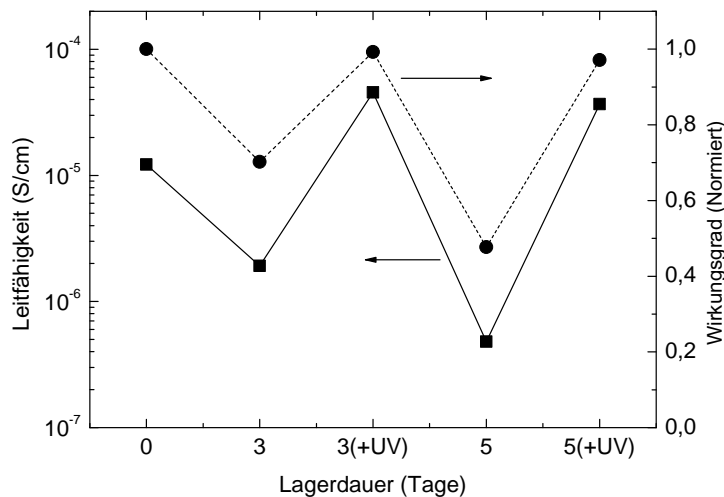


Abbildung 6.6: Leitfähigkeit einer 110 nm dicken IZO-Schicht im Vergleich mit dem Wirkungsgrad einer an Luft gelagerten P3HT:PC₆₁BM-Solarzelle mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht.

Die Leitfähigkeit der IZO-Schicht wird bei der Lagerung an Luft von $1,2 \cdot 10^{-5}$ S/cm nach drei Tagen auf $1,9 \cdot 10^{-6}$ S/cm und nach fünf Tagen auf $4,8 \cdot 10^{-8}$ S/cm reduziert. Durch die UV-Bestrahlung der IZO-Schicht kann die Leitfähigkeit jeweils wieder auf den Anfangswert angehoben werden. Insgesamt variiert die Leitfähigkeit der IZO-Schicht über zwei Größenordnungen und folgt qualitativ dem Verlauf des Wirkungsgrades einer identisch gelagerten Solarzelle. Wie bereits diskutiert wurde, wird dieser besonders stark durch den Rückgang des Füllfaktors begrenzt (siehe Abbildung 6.5(b)). Eine abnehmende freie Ladungsträgerdichte in der IZO-Transportschicht hat zwei Effekte auf die Solarzelle. Zum einen wird die Energiebarriere am IZO/Silber-Übergang verbreitert, was die Elektronenextraktion aus dem Bauelement behindert und zu einer Verringerung des Füllfaktors führt. Zum anderen wird das Fermi-niveau der IZO-Schicht in Richtung der Bandmitte verschoben, so dass die Leerlaufspannung der Solarzelle aufgrund zunehmender Energieverluste bei dem Ladungstransfer zwischen Fulleren und IZO sinkt. Beide Effekte sind reversibel

indem die Anzahl der freien Ladungsträger in der IZO-Schicht durch UV-Bestrahlung wieder erhöht wird. Damit konnte gezeigt werden, dass die *bulk-heterojunction* durch die IZO-Schicht geschützt wird und diese die reversible Degradation der Solarzellen verursacht.

6.4 IZO-Transportschichten in invertierten organischen Solarzellen

Zur besseren Ausnutzung der optischen Feldverteilung oder bei der Implementierung eines Rolle-zu-Rolle-Fabrikationsprozesses kann es günstiger sein den invertierten Aufbau für organische Solarzellen (ITO-Kathode, Metall-Anode) zu wählen. Auch diese Bauform kann mit Hilfe einer n-dotierten IZO-Ladungstransportschicht realisiert werden. Dazu wird zunächst eine IZO-Schicht auf dem ITO-Glassubstrat abgeschieden und darauf folgend *bulk-heterojunction*, Lochtransportschicht und Metallanode. Die in dieser Arbeit realisierte Architektur ist gemeinsam mit den *jU*-Kennlinien invertierter Solarzellen in Abbildung 6.7 gezeigt. Dabei werden PEDOT:PSS (Clevios VPAI 4083) als Lochtransportschicht und Aluminium (Al) als Elektrode verwendet. Wird IZO direkt auf der ITO-Elektrode aufgetragen bildet es bereits bei Verwendung einer weniger stark konzentrierten IZO-Dispersion (1 Gew.-% in EtOH) und ohne Zugabe eines Stabilisators geschlossene Schichten. Die Herstellung invertierter Solarzellen ist damit deutlich einfacher als die regulärer Solarzellen, da geringere Materialmengen benötigt werden und keine PVP-Rückstände in der IZO-Schicht vorhanden sein können. Die *jU*-Kennlinien invertierter Solarzellen mit und ohne kathodenseitiger IZO-Zwischenschicht sind in Abbildung 6.7 verglichen.

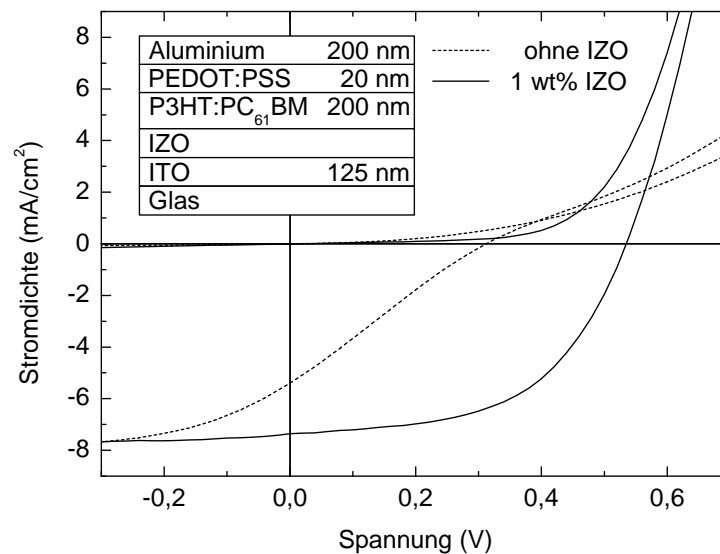


Abbildung 6.7: *jU*-Kennlinien von invertierten Solarzellen mit und ohne IZO-Transportschicht. Zusätzlich ist die Solarzellenarchitektur schematisch gezeigt.

Ohne IZO-Zwischenschicht zeigt die Kennlinie einen s-förmigen Verlauf und eine niedrige Leerlaufspannung von $U_{OC} \approx 310 \text{ mV}$. Ein s-förmiger Verlauf für die Kennlinie ergibt sich z.B. wenn die Ladungsträgerextraktion an mindestens einer Stelle des Bauelements behindert wird, wodurch Raumladungen aufgebaut werden. Der PEDOT:PSS/Al-Kontakt kann aufgrund des hohen Dotierungsgrades von PEDOT:PSS und der niedrigen Austrittsarbeit ($\Phi_a = 5,2 \text{ eV}$) als ohmsch angenommen werden. Die Austrittsarbeit von ITO beträgt dagegen $\Phi_a > 4,4 \text{ eV}$ und ist daher nur bedingt als Kathode geeignet. Die moderate Leerlaufspannung der Solarzelle ohne Pufferschicht kann folglich auf Energieverluste beim Elektronentransfer

zwischen PCBM und ITO-Kathode und dem damit verbundenen unzureichenden Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* zurückgeführt werden.

Wird der Potentialabfall über der Solarzelle durch das Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung erhöht, steigt der Photostrom an und sättigt bei $j_{ph} \approx 7,6 \text{ mA/cm}^2$, was vergleichbar zu dem Photostrom einer gut funktionierenden Solarzelle ist. Durch die Integration der IZO-Transportschicht in die Solarzelle verschwindet der s-förmige Verlauf der jU -Kennlinie und die Leerlaufspannung steigt auf $U_{OC} \approx 540 \text{ mV}$. Da sich die Austrittsarbeit der ITO-Kathode an das Fermi-niveau der IZO-Transportschicht angleicht, wird der Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* erhöht und durch die Fermi-niveaus von PEDOT:PSS und IZO bestimmt. Zusätzlich wird die ungewollte Rekombination photogenerierter Löcher an der ITO-Kathode durch die IZO-Schicht verhindert. Aufgrund des tief liegenden Valenzbandes von IZO ($E_V = -7,4 \text{ eV}$) bildet sich eine Energiebarriere von $\Delta E \approx 2,4 \text{ eV}$ zwischen P3HT-HOMO und IZO-Valenzband für die Löcher aus, während der Elektronentransport nicht beeinträchtigt wird. Damit hat die IZO-Schicht zwei Funktionen in der Solarzelle: Zum einen wird der Potentialabfall über der *bulk-heterojunction* erhöht und zum anderen die Rekombination von Löchern an der Kathode verhindert. Insgesamt steigt der Wirkungsgrad der Solarzelle durch die Integration der IZO-Schicht von 0,4 % auf 2,3 % an, wobei alle Solarzellenparameter (U_{OC} , j_{SC} , FF) deutlich gesteigert werden.

6.5 Druckbare Tandemsolarzellen mit IZO-Transportschichten

Anhand von Einzelsolarzellen wurde gezeigt, dass n-dotierte IZO-Zwischenschichten zur Herstellung von regulären und invertierten Solarzellen verwendet werden können. IZO induziert ohmsche Kontakte zwischen *bulk-heterojunction* und Kathode sowie einen ausreichenden Potentialabfall über der *bulk-heterojunction*. Da die Partikel aus einer EtOH-Dispersion abgeschieden werden, können alle funktionalen Materialien der Bauelemente ohne Vakuumprozesse appliziert werden. Im folgenden Abschnitt wird erläutert wie auf dieser Basis vollständig flüssigprozessierbare Tandemsolarzellen realisiert werden können. Lediglich die Elektroden wurden gesputtert (ITO) beziehungsweise thermisch aufgedampft (Al).

Bei der Herstellung von flüssigprozessierbaren Tandemsolarzellen ist insbesondere der Zwischenkontakt zur monolithischen Verschaltung der beiden Subzellen ein besonders kritischer Teil des Bauelements. Wie in Kapitel 2.3 erläutert wurde, müssen hier Elektronen und Löcher aus den beiden Teilsolarzellen rekombinieren, um den Stromfluss durch die Tandemsolarzelle zu ermöglichen. Weiterhin müssen die verwendeten Materialien beständig und undurchlässig gegenüber den Lösemitteln sein, die bei der Applikation weiterer Schichten verwendet werden. Ist dies nicht der Fall, kann das zuletzt aufgetragene Material wieder abgespült oder ein größerer Teil der Solarzelle abgelöst werden, falls das Lösemittel den Schichtstapel durchdringt und tiefer liegende Schichten abgelöst werden.

Für die Herstellung einer flüssigprozessierten Tandemsolarzelle mit IZO-Elektronentransportschicht mussten daher zunächst eine geeignete Architektur sowie eine passende PEDOT:PSS Formulierung identifiziert werden. In der regulären Solarzellenarchitektur würde PEDOT:PSS am Mittelkontakt auf der IZO-Transportschicht abgeschieden. Dies ist problematisch, da der pH-Wert der PEDOT:PSS-Dispersionen üblicherweise kleiner als 7 ist und die ZnO-Schicht in sauren Medien gelöst wird. Die Verwendung einer neutralisierten PEDOT:PSS-Formulierung (Clevios P Jet N [161]) ist ebenfalls nicht möglich, da diese Formulierung durchlässig für Dichlorbenzol ist und somit die darunter liegende *bulk-heterojunction* bei der Applikation der zweiten aktiven Schicht wieder abgelöst wird. In der invertierten Bauweise ist die Kombi-

nation der beiden Materialien dagegen möglich, da die IZO-Partikel auf der PEDOT:PSS-Schicht appliziert werden. Da PEDOT:PSS ohne weitere Zusätze durchlässig für Dichlorbenzol ist, wurde die von H.C. Starck (heute Heraeus Precious Metals) bereitgestellte Formulierung JOF-6968-13 (JOF) verwendet. JOF basiert auf der leitfähigen PEDOT:PSS-Dispersion Clevios PH500 [162] und wurde durch die Zugabe verschiedener Bindemittel, Haftvermittler und Lösemittel undurchlässig für Dichlorbenzol gemacht. Die daraus resultierende Architektur der invertierten Tandemsolarzelle ist in Abbildung 6.8 dargestellt. Die daneben abgebildete REM-Aufnahme zeigt einen Querschnitt durch die Tandemsolarzelle woran sich erkennen lässt, dass alle Schichten wie gewünscht übereinander appliziert wurden. Insbesondere die IZO-Partikelschicht auf der ITO-Elektrode, sowie der IZO/JOF-Mittelkontakt, der die beiden Polymer-Fulleren-Mischschichten voneinander trennt, sind eindeutig identifizierbar. Die zugehörige jU -Kennlinie ist in Abbildung 6.9 im Vergleich mit der Kennlinie einer invertierten Einzelsolarzelle gezeigt.

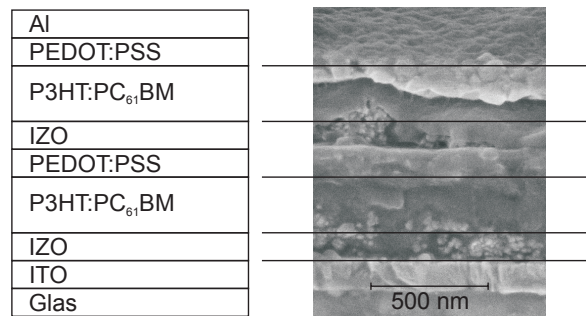


Abbildung 6.8: Links: Schichtfolge der invertierten Tandemsolarzelle. Rechts: REM-Aufnahme eines Querschnitts durch die Tandemsolarzelle. Die Trennung von oberer und unterer *bulk-heterojunction* durch den JOF/IZO-Mittelkontakt, sowie die IZO-Schichten sind klar erkennbar. Die Bruchkante wurde unter einem Betrachtungswinkel von 30° aufgenommen.

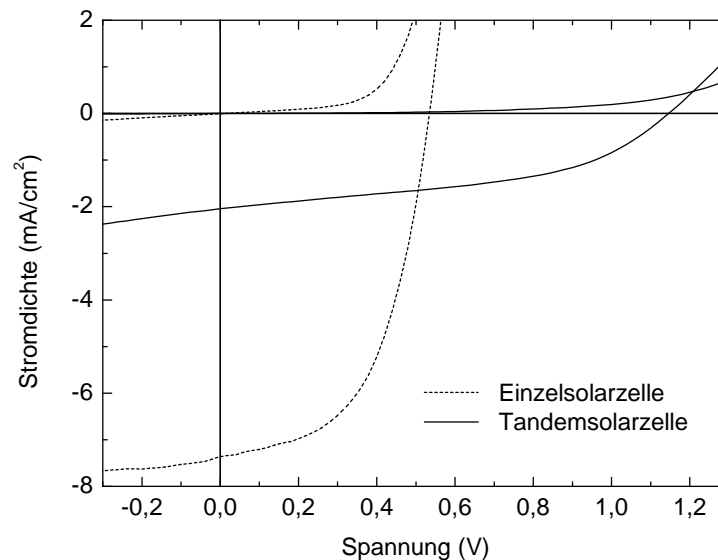


Abbildung 6.9: jU -Kennlinie einer invertierten Tandemsolarzelle im Vergleich zu einer Einzelsolarzelle als Referenz.

Die Tandemsolarzelle weist eine Leerlaufspannung von $U_{OC} \approx 1,15 \text{ V}$ auf, was die Funktion der Tandemsolarzelle eindeutig belegt, da ihre Leerlaufspannung gegenüber der Einzelzelle etwa verdoppelt wurde. Aufgrund der geringen Kurzschlussstromdichte von $j_{SC} = 2,0 \text{ mA/cm}^2$ und dem moderaten Füllfaktor von

46 % beträgt der Wirkungsgrad jedoch lediglich 1,2 %. Damit ist der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle geringer als der einer invertierten Einzelsolarzelle ($\eta = 2,3 \%$). Der Hauptgrund dafür ist der deutlich niedrigere Photostrom der Tandemsolarzelle. Da in beiden Teilsolarzellen eine etwa 200 nm dicke P3HT:PC₆₁BM-Schicht zur Lichtabsorption verwendet wird, wird der größte Teil der einfallenden Photonen in der vorderen Teilsolarzelle absorbiert. Dadurch wird in der zweiten Teilsolarzelle nur ein geringer Photostrom erzeugt. Aufgrund der seriellen Verschaltung der beiden Teilsolarzellen wird der Photostrom der Tandemsolarzelle maßgeblich durch die schwächere Teilsolarzelle geprägt, weshalb die hier gezeigte Tandemsolarzelle einen niedrigeren Photostrom als eine Einzelsolarzelle aufweist. Weiterhin weist die Tandemsolarzelle einen sehr hohen Serienwiderstand auf ($R_S = 120 \Omega \text{cm}^2$), wodurch der Füllfaktor der Tandemsolarzelle reduziert wird. Ein Grund für den hohen R_S könnte eine unzureichende Rekombination der Elektronen und Löcher am Mittelkontakt sein, welche durch das Einbringen von Edelmetallclustern an der Grenzfläche verbessert werden kann [46, 49, 163]. Der Kurzschlussstrom der Tandemzelle kann durch eine geeignete Anpassung der Dicken beider Polymer-Fulleren-Mischschichten oder die Verwendung von komplementär absorbierenden Polymeren gesteigert werden.

6.6 Zusammenfassung

In Kapitel 6 wurde gezeigt, dass Transportschichten aus monodispersen IZO-Nanopartikeln in regulären und invertierten Tandemsolarzellen zur energetischen Anpassung des Elektronentransportniveaus der *bulk-heterojunction* und des Kathodenmaterials verwendet werden können. Dabei wird die Stabilität regulärer Solarzellen durch die Integration einer kathodenseitigen IZO-Partikelschicht deutlich gesteigert. Die Degradation der Solarzelle konnte auf eine Anlagerung von Sauerstoff an der IZO-Schicht zurückgeführt werden, wobei die ursprüngliche Leistung der Solarzelle durch eine UV-Bestrahlung der Zelle wieder hergestellt werden kann. Weiterhin sind IZO-Dispersionen zur Herstellung von vollständig flüssig prozessierbaren Tandemsolarzellen geeignet. Dabei wurde die invertierte Zellarchitektur gewählt und der Zwischenkontakt zur monolithischen Verschaltung der beiden Teilsolarzellen mit Hilfe von modifiziertem, Dichlorbenzol undurchlässigem PEDOT:PSS (JOF) und IZO realisiert. Die wichtigsten Kenngrößen der verschiedenen Bauelemente sind in Tabelle 6.2 verglichen.

Tabelle 6.2: Kenngrößen verschiedener P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit und ohne nanopartikuläre IZO-Transportschicht.

Zellstruktur	U_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
Regulär, ohne IZO	557	6,5	48	2,1
Regulär, mit IZO	613	6,7	57	2,9
Invertiert, ohne IZO	310	5,4	24	0,4
Invertiert, mit IZO	535	7,3	54	2,3
Tandem, invertiert	1146	2,0	46	1,2

7 Tandemsolarzellen mit verbesserter Quantenausbeute

In diesem Kapitel werden reguläre und invertierte PCDTBT:PC₇₁BM-basierte Tandemsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 4,5 % hergestellt. ZnO und MoO₃ werden als Ladungstransportschichten und Zwischenkontakt in Einzel- und Tandemsolarzellen verwendet. Die ZnO-Schicht wird dabei über einen Präkursor-Prozess abgeschieden. Der Präkursor Zn(acac)₂ wird in Ethanol gelöst, auf der Probe appliziert und anschließend bei einer moderaten Umwandlungstemperatur von 120 °C in ZnO umgesetzt. Unerwünschte Nebenprodukte dieser Reaktion können durch das Waschen der Probe mit einem Lösemittel entfernt werden. Wie in Abschnitt 7.1 diskutiert wird, werden dabei glatte ZnO-Schichten gebildet, die die Herstellung effizienter invertierter Solarzellen auf Basis der in Kapitel 4 diskutierten DA-Polymere ermöglichen (Abschnitt 7.2). Weiterhin werden PEDOT:PSS und MoO₃ als Lochtransportschichten in invertierten Solarzellen verglichen, wobei mit MoO₃ höhere Wirkungsgrade erreicht wurden. Zur Herstellung effizienter Tandemsolarzellen werden die Bauelemente optisch modelliert und so geeignete Schichtdickenkombinationen der bulk-heterojunctions zur Maximierung der Kurzschlussstromdichte bestimmt. Auf dieser Grundlage werden in den Abschnitten 7.3 und 7.4 reguläre und invertierte Tandemsolarzellen hergestellt. Die Quantenausbeute der Tandemsolarzellen übertrifft dabei jeweils die der Einzelsolarzellen, was durch die gemessenen Kurzschlussstromdichten und optische Simulationen belegt wird.¹

7.1 Eigenschaften von Zn(acac)₂ basierten ZnO-Schichten

Zinkacetylacetonat Hydrat (Zn(acac)₂) wurde erstmals von P. de Bruyn et al. in organischen Solarzellen verwendet, wobei eine moderate Umwandlungstemperatur von 120 °C zur Umsetzung des Präkursors benötigt wurde [83]. Damit kann Zn(acac)₂ auch auf halbleitenden Polymeren appliziert und umgewandelt werden, ohne dass die elektronischen Eigenschaften der Materialien thermisch degradiert werden. Folglich kann der Präkursor auch in Tandemsolarzellen zur Verschaltung der beiden Teilsolarzellen genutzt werden. Weiterhin erreichen organische Solarzellen auf Basis von DA-Polymeren ihre maximale Effizienz häufig bereits bei weniger als 100 nm dicken Absorberschichten. Daher muss eine darunter liegende ZnO-Schicht möglichst glatt sein, damit sie nicht durch die *bulk-heterojunction* ragt und Kurzschlüsse in der Solarzelle verursacht. Das hier verwendete Zn(acac)₂ wird in Ethanol gelöst, auf 50 °C erwärmt und vor dem Aufschleudern mit einem 0,22 µm PTFE-Filter gefiltert. Zusätzlich werden Substrat und *Spincoaterchuck* ebenfalls auf 50 °C erwärmt. Die warme Lösung wird auf dem bereits rotierenden Substrat (4000 U/min) appliziert. Anschließend wird der Präkursor zur Umsetzung in ZnO 30 Sekunden an Luft bei 120 °C ausgeheizt. Damit eine geschlossene ZnO-Schicht gebildet wird, wird mindestens eine Zn(acac)₂-Konzentration von 10 g/l in EtOH benötigt, wie aus den REM-Aufnahmen in Abbildung 7.1 ersichtlich ist.

¹Im Rahmen von Diplom- und Studienarbeit wurde ich bei der Untersuchung des ZnO-Präkursors und der Entwicklung der Tandemsolarzellen von Dipl.-Ing. Dimitar Kutsarov und Dipl.-Phys. Florian Steiner unterstützt. Die Tandemsolarzellen wurden von Dipl.-Phys. Jan Mescher und Dr.-Ing. Nico Christ modelliert. Teile dieses Kapitels wurden bereits in den Referenzen [164, 165, 77] veröffentlicht.

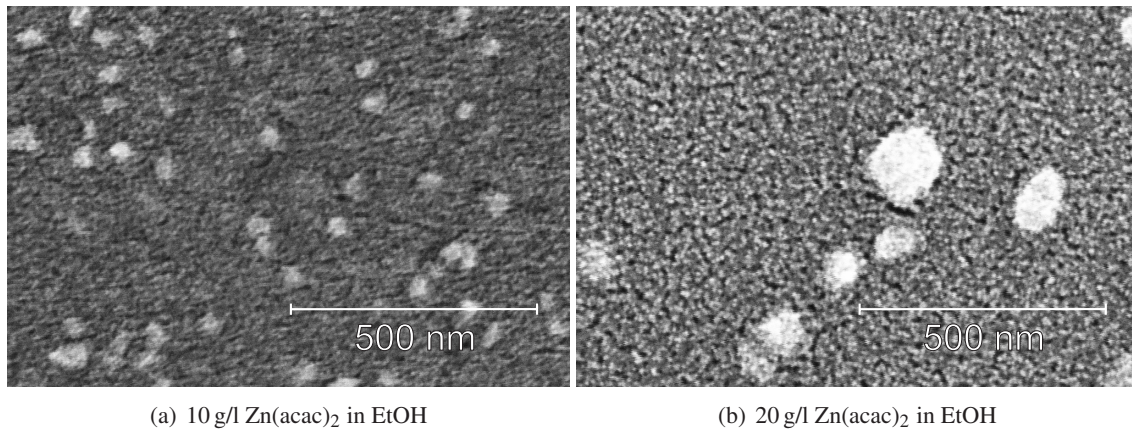
(a) 10 g/l $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH(b) 20 g/l $\text{Zn}(\text{acac})_2$ in EtOH

Abbildung 7.1: REM-Aufnahmen von Zinkoxidschichten, die aus unterschiedlich stark konzentrierten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Lösungen auf ITO appliziert wurden. Bei der Verwendung von niedriger als 10 g/l konzentrierten Lösungen wurde keine geschlossene ZnO-Schicht gebildet.

Die REM-Aufnahmen zeigen ZnO-Schichten auf ITO, die aus 10 g/l und 20 g/l konzentrierten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -Lösungen appliziert wurden. In beiden Schichten sind ZnO-Agglomerate zu erkennen. Um die Agglomeration zu verhindern wurde die Lösung in einem Ultraschallbad behandelt und die Prozesstemperatur von 50°C erhöht. Es hat sich jedoch gezeigt, dass beide Prozessänderungen die Agglomeration verstärken. Insbesondere die Prozesstemperatur ist ein empfindlicher Parameter, da schon bei einer Lösungstemperatur von 80°C Risse in der ZnO-Schicht sichtbar werden.

Das in EtOH gelöste $\text{Zn}(\text{acac})_2$ kann auch auf unpolaren Oberflächen appliziert und somit in regulären Solarzellen eingesetzt werden. Abbildung 7.2 zeigt eine REM-Aufnahme einer ZnO-Schicht auf PCDTBT:PC₇₁BM. Die ZnO-Schicht wurde aus einer 20 g/l konzentrierten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ EtOH-Lösung mit den oben genannten Parametern abgeschieden. Die gesamte Polymeroberfläche ist homogen mit ZnO bedeckt und es sind keine exponierten Agglomerate oder Risse in der ZnO-Schicht erkennbar.

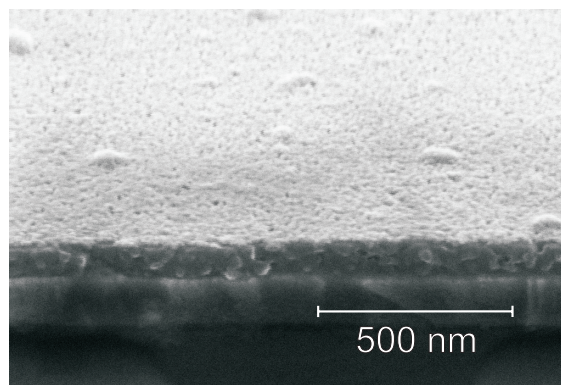


Abbildung 7.2: REM-Aufnahme einer $\text{Zn}(\text{acac})_2$ -basierten ZnO-Schicht auf einer PCDTBT:PC₇₁BM-bulk-heterojunction.

Zur genaueren Analyse der ZnO-Oberflächenstruktur wurden diese mit einem Rasterkraftmikroskop untersucht. Dazu wurde ZnO aus einer 20 g/l konzentrierten $\text{Zn}(\text{acac})_2$ Lösung abgeschieden, was zu Schichtdicken von 30 nm auf ITO beziehungsweise 40 nm auf PCDTBT:PC₇₁BM führte. Diese Konzentration wurde im Folgenden für alle weiteren Experimente beibehalten. AFM-Aufnahmen der resultierenden Schichten auf ITO und PCDTBT:PC₇₁BM sind in Abbildung 7.3 gezeigt. Auf beiden Oberflächen wurden Agglomerate

identifiziert, deren Anzahl und Größe auf PCDTBT:PC₇₁BM im Vergleich zu ITO abnimmt. Dies zeigt auch die quadratische Oberflächenrauheit von $R_q \approx 11$ nm auf ITO und $R_q \approx 5$ nm auf PCDTBT:PC₇₁BM. Zusammenfassend bildet Zn(acac)₂ auf ITO und PCDTBT:PC₇₁BM homogene, geschlossene ZnO-Schichten, die aufgrund ihrer geringen Oberflächenrauheit sowie der moderaten Prozesstemperatur in regulären und invertierten Tandemsolarzellen integriert werden können.

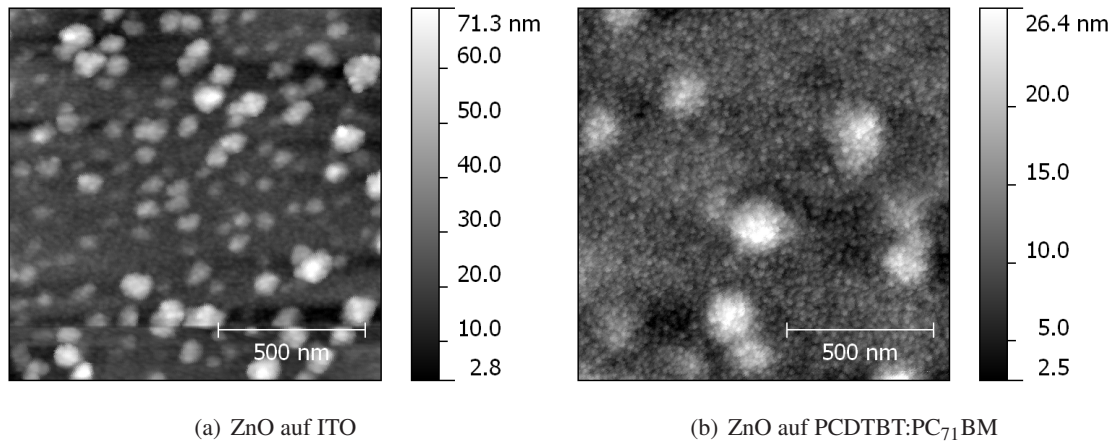


Abbildung 7.3: AFM-Aufnahmen von Zn(acac)₂ basiertem ZnO auf ITO (7.3(a)) und PCDTBT:PC₇₁BM (7.3(b)). Die mittlere quadratische Rauheit der Schichten beträgt $R_q \approx 11$ nm beziehungsweise $R_q \approx 5$ nm.

7.2 Zn(acac)₂ als Präkursor zur Herstellung effizienter invertierter Solarzellen

Aufgrund der guten ZnO-Oberflächeneigenschaften werden invertierte Einzelsolarzellen mit einer ZnO-Schicht als Elektronentransportschicht untersucht. Insbesondere die Herstellung invertierter organischer Solarzellen auf Basis der in Kapitel 4 diskutierten DA-Polymere steht dabei im Fokus.

In invertierten organischen Solarzellen wird eine Lochtransportschicht auf der *bulk-heterojunction* abgetrennt. Soll PEDOT:PSS verwendet werden, müssen der wässrigen Dispersion weitere Zusätze beigegeben werden, da es nicht auf der unpolaren Polymeroberfläche haftet. Die Zusätze bleiben jedoch in der applizierten Schicht zurück und können die elektrischen Eigenschaften der Lochtransportschicht verändern. Alternativ kann thermisch verdampft MoO₃ als Lochtransportschicht verwendet werden, wofür keine zusätzlichen Haftvermittler benötigt werden. Beide Lochtransportschichten werden in P3HT:PC₆₁BM basierten Solarzellen evaluiert, deren Aufbau schematisch in Abbildung 7.4 gezeigt ist.

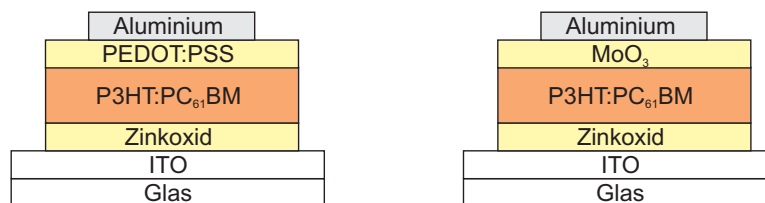


Abbildung 7.4: Schematischer Aufbau der invertierten Solarzellen mit Zn(acac)₂ basierter ZnO-Elektronentransportschicht und PEDOT:PSS- oder MoO₃-Lochtransportschicht.

Damit PEDOT:PSS auf der unpolaren P3HT:PC₆₁BM-Oberfläche haftet, wurden der Formulierung CleviosTMVPAI 4083 Dynol 604 (Air Products and Chemicals, Inc.) und BYK-333 (BYK-Chemie GmbH)

beigemischt. Dazu wurden jeweils 20 mg der Additive in 1 ml Isopropanol gelöst und der PEDOT:PSS-Dispersion 20 Vol.-% dieser Lösung hinzugefügt. Anschließend wurden die Materialien fünf Minuten in einem Ultraschallbad durchmischt. Die modifizierte VPAI 4083-Dispersion haftet auf der unpolaren P3HT:PC₆₁BM-Oberfläche und kann mittels *Spincoating* aufgebracht werden. Die jU -Kennlinien der invertierten P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit PEDOT:PSS- und MoO₃-Lochtransportschicht sind in Abbildung 7.5 verglichen und die wichtigsten Solarzellenkenngrößen in Tabelle 7.1 gegenübergestellt.

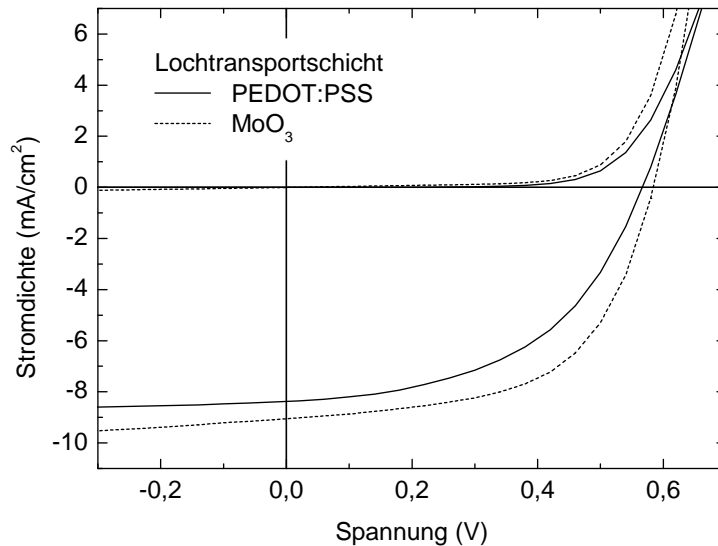


Abbildung 7.5: jU -Kennlinien invertierter P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit PEDOT:PSS- beziehungsweise MoO₃-Lochtransportschicht. Der Aufbau der Solarzellen ist schematisch in Abbildung 7.4 gezeigt.

Tabelle 7.1: Kenngrößen invertierter P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen mit PEDOT:PSS- oder MoO₃-Lochtransportschicht (HTL).

HTL	U_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PEDOT:PSS	$566 \pm 4,4$	$8,4 \pm 0,1$	$50,1 \pm 1,4$	$2,4 \pm 0,1$
MoO ₃	$584 \pm 4,0$	$9,1 \pm 0,1$	$57,4 \pm 0,7$	$3,0 \pm 0,1$

Anhand des Verlaufs der jU -Kennlinien wird deutlich, dass MoO₃ die geeignetere Ladungstransportschicht für invertierte Solarzellen ist. Während die Leerlaufspannung durch die Verwendung von MoO₃ lediglich leicht ansteigt, werden Kurzschlussstrom und Füllfaktor deutlich erhöht. In Summe führt dies zu einer Steigerung des Wirkungsgrades von $\eta \approx 2,4\%$ auf $\eta \approx 3,0\%$. Weiterhin weisen die Solarzellen mit MoO₃-Lochtransportschicht einen geringeren Serienwiderstand auf, worauf die Verbesserungen von Füllfaktor und Leerlaufspannung teilweise zurückzuführen sind. Erwähnenswert ist außerdem, dass eine zusätzliche UV-Bestrahlung der ZnO-Schichten, im Gegensatz zu ZnO-Nanopartikeln nach Waldo J. E. Beek et al. [166] oder Jan Gilot et al. [52], keine Veränderung der jU -Kennlinien bewirkt. Eine zusätzliche Photodotierung des ZnO ist demnach nach dem Sol-Gel-Prozess nicht notwendig.

Für die Herstellung invertierter Solarzellen auf Basis von DA-Polymeren wird daher MoO₃ als Lochtransportschicht verwendet. Die Struktur der Solarzellen entspricht Abbildung 7.4, wobei P3HT:PC₆₁BM durch andere Licht absorbierende Polymer-Fulleren-Mischschichten ersetzt wird. Auf diese Weise konnten effiziente invertierte PCDTBT:PC₇₁BM- und Merck BDT-3:PC₇₁BM-basierte Solarzellen hergestellt werden. Die jU -Kennlinien der Solarzellen sind in Abbildung 7.6, die wichtigsten Kenngrößen in Tabelle 7.2 ver-

glichen. Die Dicken der Absorberschichten betragen 80 nm und 100 nm für PCDTBT:PC₇₁BM beziehungsweise Merck BDT-3:PC₇₁BM.

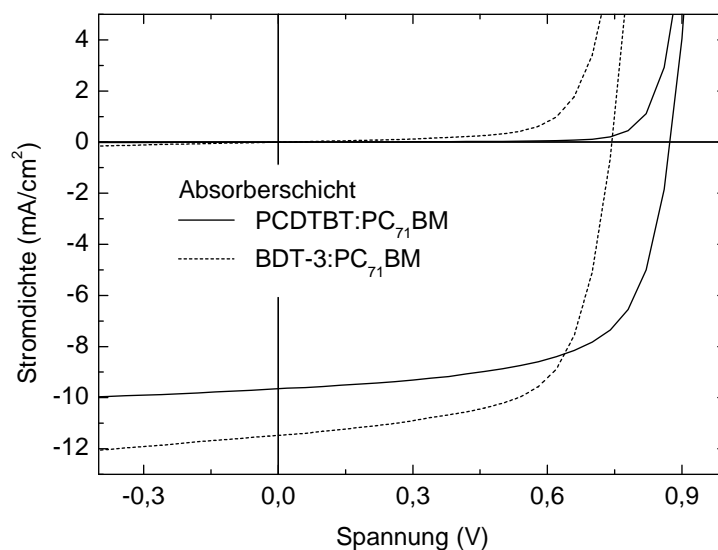


Abbildung 7.6: jU -Kennlinien invertierter PCDTBT:PC₇₁BM- und Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen (1:4 bzw. 1:1,5) mit ZnO- und MoO₃-Ladungsträgertransportschichten.

Tabelle 7.2: Kenngrößen invertierter PCDTBT:PC₇₁BM- und Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen (1:4 bzw. 1:1,5) mit ZnO und MoO₃ Ladungsträgertransportschichten.

	U_{OC} (mV)	j_{SC} (mA/cm ²)	FF (%)	PCE (%)
PCDTBT:PC ₇₁ BM	$872 \pm 3,1$	$9,7 \pm 0,1$	$65,1 \pm 0,7$	$5,5 \pm 0,04$
Merck BDT-3:PC ₇₁ BM	$743 \pm 7,9$	$11,5 \pm 0,2$	$65,1 \pm 1,9$	$5,6 \pm 0,3$

Die mittleren Wirkungsgrade beider Solarzellen betragen $\eta \approx 5,5\%$, wobei für Merck BDT-3-basierte Solarzellen höhere Spitzenwerte von bis zu 5,9 % gemessen wurden. Auch die Füllfaktoren der Solarzellen sind mit $FF \approx 64\%$ für beide Polymere vergleichbar. Die Zelltypen unterscheiden sich dagegen aufgrund der unterschiedlichen halbleitenden Eigenschaften der DA-Polymere in Leerlaufspannung und Kurzschlussstromdichte.

Ein Vergleich der invertierten Solarzellen mit ihren regulären Gegenstücken belegt zusätzlich die Funktion beider Zellarchitekturen. Der Wirkungsgrad PCDTBT:PC₇₁BM basierter Solarzellen beträgt in beiden Architekturen etwa $\eta \approx 5,5\%$ (siehe Abbildung 4.6). Im Gegensatz dazu wird der Wirkungsgrad der Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen bei der Wahl der invertierten Zellarchitektur um etwa 1,0 % gegenüber dem regulären Aufbau reduziert (siehe Abbildung 4.18). Die deutliche Abnahme des Wirkungsgrades wird durch Verluste in allen drei Solarzellenparametern, U_{OC} , j_{SC} , FF , verursacht. Insbesondere der Rückgang der Leerlaufspannung deutet auf zusätzliche Verluste bei der Ladungsträgerextraktion aus der Merck BDT-3:PC₇₁BM-*bulk-heterojunction* hin.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass sowohl PEDOT:PSS als auch MoO₃ als Lochextraktionsschicht in invertierten Solarzellen verwendet werden können. Während PEDOT:PSS zusätzliche Additive beigemischt werden müssen um eine Haftung auf der *bulk-heterojunction* zu ermöglichen, kann MoO₃ ohne Zusätze thermisch aufgedampft werden. Insgesamt wurden die höchsten Wirkungsgrade in invertierten Solarzellen mit MoO₃-Lochtransportschicht erreicht. Besonders geeignet ist die entwickelte invertierte Zellarchitektur

für PCDBT:PC₇₁BM-Solarzellen, deren Kenngrößen vergleichbar zu denen regulärer PCDTBT:PC₇₁BM Solarzellen sind.

7.3 Reguläre Tandemsolarzellen mit gesteigerter Quantenausbeute

Wie in Abschnitt 4.2 diskutiert wurde, erreichen PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen ihre maximale Effizienz bei Absorber-Schichtdicken zwischen 80 nm und 100 nm. Damit eignet sich dieses Materialsystem besonders gut zur Integration in Tandemsolarzellen, da in einer optimalen 80 nm Absorberschicht nicht alle einfallenden Photonen absorbiert werden. Um die Absorption der Zelle zu erhöhen, könnten dickere PCDTBT:PC₇₁BM-Schichten verwendet werden, was jedoch in einem verminderten Wirkungsgrad resultiert. Im Gegensatz dazu können in einer Tandemsolarzelle zwei optimale Einzelsolarzellen mit dem gleichen Absorbermaterial kombiniert und so die Quantenausbeute der Solarzelle gesteigert werden [54].

Bei dem Design einer seriell verschalteten Tandemsolarzelle ist die Stromanpassung beider Teilzellen eine wichtige Voraussetzung. Nach Abschnitt 2.3 sollte der Photostrom beider Teilzellen möglichst identisch sein, damit der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle nicht durch eine der beiden Teilzellen limitiert wird. Um die Dicke der Absorberschicht geeignet einzustellen, wurde die optische Feldverteilung in der Tandemsolarzelle bei Beleuchtung mit dem ASTM AM 1.5G Sonnenspektrum über die Transfer-Matrix-Methode berechnet [167, 168, 169]. Daraus ergibt sich für beide *bulk-heterojunctions* die Rate der absorbierten Photonen, aus der, über die interne Quanteneffizienz des Materialsystems, die generierten Photoströme berechnet werden können. Der Architektur der simulierten Tandemsolarzelle ist in Abbildung 7.7 gezeigt.

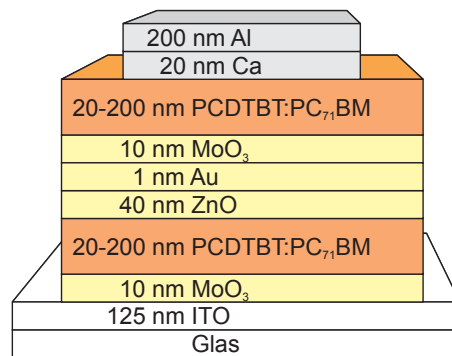


Abbildung 7.7: Architektur der modellierten regulären Tandemsolarzelle mit ZnO-Elektronen- und MoO₃-Lochtransportschicht.

Die zur optischen Modellierung benötigten komplexen Brechungsindizes der Materialien wurden teilweise der Literatur entnommen [170, 171, 105] und teilweise mittels spektroskopischer Ellipsometrie bestimmt [172]. Zur Berechnung der internen Quanteneffizienz (IQE) der PCDTBT:PC₇₁BM-*bulk-heterojunction* wurden reguläre ITO / MoO₃ / PCDBTB:PC₇₁BM / Ca / Al und invertierte ITO / ZnO / PCDBTB:PC₇₁BM / MoO₃ / Al Referenzsolarzellen hergestellt und modelliert. Der Wirkungsgrad der regulären Solarzellen beträgt $\eta = 4,5\%$, mit $FF = 64\%$, $U_{OC} = 873\text{ mV}$ und $j_{SC} = 8,2\text{ mA/cm}^2$. Die interne Quanteneffizienz (IQE) ergibt sich aus der Anzahl der pro Zeit und Flächeneinheit extrahierten Ladungsträger $n = j_{SC}/e$ dividiert durch die berechnete Anzahl n_0 der in der PCDTBT:PC₇₁BM-Schicht pro Zeit und Flächeneinheit absorbierten Photonen. Mit $n_0 = 8,7 \cdot 10^{20} \text{ 1/m}^2\text{s}$ beträgt die IQE im regulären Aufbau etwa 58%. Im invertierten Aufbau erreichen die Solarzellen einen Wirkungsgrad von $\eta = 4,8\%$, mit $FF = 63\%$, $V_{OC} = 864\text{ mV}$ und $j_{SC} = 8,8\text{ mA/cm}^2$. Mit $n_0 = 8,5 \cdot 10^{20} \text{ 1/m}^2\text{s}$ ergibt sich eine IQE von etwa 65%. Auf Grundlage die-

ser Ergebnisse wurde, in guter Übereinstimmung mit der Literatur [173], für die Berechnung der in der Tandemsolarzelle generierten Photoströme eine konstante IQE von 62 % für PCDTBT:PC₇₁BM-Schichten unter 120 nm angenommen.

Wie in Abbildung 7.7 skizziert ist, wurden Tandemsolarzellen mit variierenden Absorberschichten zwischen 20 nm und 120 nm modelliert. Für beide Teilsolarzellen wurden die jeweiligen Kurzschlussstromdichten berechnet, aus deren Schnittebenen sich die in Abbildung 7.8 gezeigte Isolinie ergibt. Die Isolinie gibt demnach an, für welche Schichtdickenkombinationen in beiden Teilsolarzellen identische Photoströme generiert werden. Nach der Simulation sollte die Dicke der unteren (ITO-nahen) PCDTBT:PC₇₁BM-Schicht etwa 70 nm betragen. Die Dicke der oberen Absorberschicht kann in diesem Fall relativ frei zwischen 60 nm und 120 nm gewählt werden, wobei der Photostrom mit zunehmender Schichtdicke steigt. Die für eine Tandemsolarzelle optimalen Werte liegen damit im Bereich einer optimierten PCDTBT:PC₇₁BM-Einzelsolarzelle.

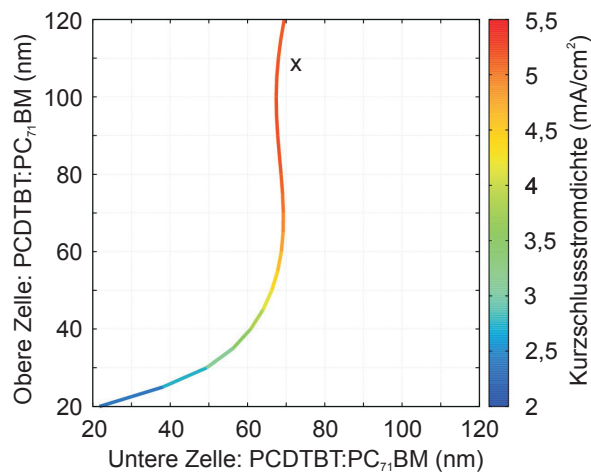


Abbildung 7.8: Isolinie einer modellierten regulären Tandemsolarzelle mit zwei PCDTBT:PC₇₁BM-Absorberschichten. Die Isolinie gibt an, für welche Kombinationen der Absorberschichtdicken in beiden Teilsolarzellen identische Photoströme generiert werden. Das Kreuz markiert die experimentell realisierte Kombination.

Davon ausgehend wurden Tandemsolarzellen mit 72 nm und 109 nm dicken Absorberschichten hergestellt, deren Querschnitt in der REM-Aufnahme in Abbildung 7.9 gezeigt ist. Die Aufnahme zeigt die durch den ZnO / MoO₃ getrennten Teilsolarzellen, was die Dichtigkeit des Mittelkontaktes belegt. Die elektrischen Eigenschaften der Tandemsolarzelle sind aus den in Abbildung 7.10 dargestellten *jU*-Kennlinien ersichtlich.

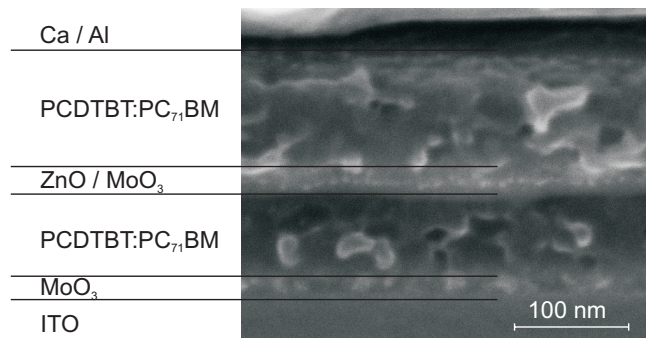


Abbildung 7.9: Querschnitt durch eine reguläre Tandemsolarzelle. Beide Absorberschichten sowie der ZnO / MoO₃ Mittelkontakt sind klar getrennt, was eine Voraussetzung für die elektrische Funktionsweise der Tandemsolarzelle darstellt. Das REM-Bild wurde unter einem Neigungswinkel von 30° aufgenommen.

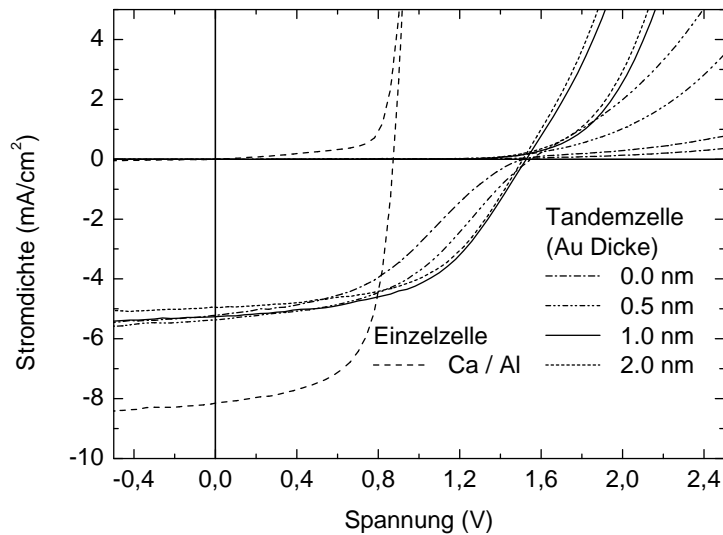


Abbildung 7.10: jU -Kennlinien von PCDTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen. Die Dicken der Absorberschichten betragen 72 nm und 109 nm. Goldcluster wurden zur Verbesserung des Ladungstransports am Mittelkontakt zwischen ZnO und MoO₃ eingebracht. Die jU -Kennlinie einer Einzelsolarzelle ist zusätzlich als Referenz gezeigt.

Die Kennlinien der Tandemsolarzellen weisen gegenüber der Einzelsolarzelle mit $V_{OC} \approx 1,5$ V deutlich erhöhte Leerlaufspannungen auf. Der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle wurde jedoch trotz der verbesserten Leerlaufspannung im Vergleich zur Referenzsolarzelle von $\eta = 4,5\%$ auf $\eta = 3,2\%$ reduziert. Aus der jU -Kennlinie der Tandemsolarzelle in Durchlassrichtung ist ein deutlicher Anstieg des Serienwiderstandes zu erkennen. Durch den hohen Serienwiderstand ($R_S = 887 \Omega \text{cm}^2$) wird auch der Füllfaktor der Solarzelle limitiert ($FF = 40\%$). Da die Einzelsolarzellen zeigen, dass MoO₃ und ZnO geeignete Transportschichten für effiziente PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen darstellen, wird der hohe R_S durch die Verschaltung der Teilsolarzellen verursacht. Anhand der in Abbildung 7.11, entsprechend dem Aufbau der Tandemsolarzelle, gezeigten Energieniveaus wird deutlich, dass sich die Leitungsbänder von ZnO und MoO₃ am Zwischenkontakt angleichen müssen, um einen ungehinderten Stromfluss durch die Tandemsolarzelle zu ermöglichen, während die Elektron-Loch-Rekombination am MoO₃ / PCDTBT-Übergang stattfindet [174]. Die Elektronen müssen daher am ZnO / MoO₃-Übergang eine Kontaktbarriere überwinden.

In anderen Arbeiten wurde bereits gezeigt, dass der Ladungstransport zwischen zwei schwach dotierten Materialien durch das Einbringen von Edelmetallclustern zur Erhöhung der Zustandsdichte am Interface verbessert werden kann [175]. Zur Reduktion des Kontaktwiderstandes wurden daher nominal 0,5 nm bis 2,0 nm Gold zwischen ZnO und MoO₃ eingebracht. Aufgrund der geringen Schichtdicke formt Gold keine geschlossene Schicht auf der *bulk-heterojunction*, sondern ordnet sich in Nanoclustern an [137, 138]. Die jU -Kennlinien dieser Solarzellen sind ebenfalls in Abbildung 7.10 gezeigt. Schon bei der Integration von 0,5 nm Gold steigt der Füllfaktor der Tandemsolarzelle von 40 % auf 45 % an. Das Optimum liegt bei 1,0 nm Gold, wobei die Tandemsolarzelle einen Wirkungsgrad von 4,5 % aufweist. Wird die nominelle Dicke der Goldschicht weiter erhöht, sinkt die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle aufgrund der zunehmenden Absorption der Goldcluster, was zu einem Rückgang des Wirkungsgrades führt. Zur besseren Übersicht sind die Kenngrößen der Einzel- und Tandemsolarzellen, sowie die berechneten Raten der in der *bulk-heterojunction* absorbierten Photonen und die modellierte Kurzschlussstromdichten in Tabelle 7.3 gegenübergestellt.

Insgesamt erreichen optimierte Tandemsolarzellen mit $\eta = 4,5\%$ den gleichen Wirkungsgrad wie die zuge-

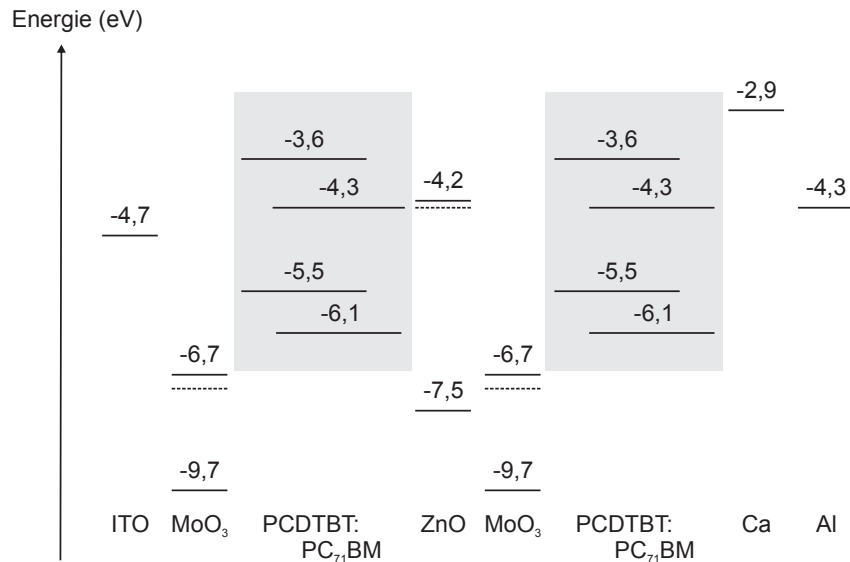


Abbildung 7.11: Energieniveaus und Anordnung der verschiedenen halbleitenden Materialien einer regulären Tandemsolarzelle. Am Mittelkontakt zwischen beiden Teilsolarzellen müssen die Leitungsbänder von ZnO und MoO₃ angeglichen werden um einen ungehinderten Stromfluss durch die Solarzelle zu ermöglichen.

hörigen Einzelsolarzellen, was vor allem an einer gesteigerten Quantenausbeute gegenüber den Einzelzellen liegt. Diese wird im Vergleich der Kurzschlussstromdichten deutlich, da die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzellen mit $j_{SC} > 5,0 \text{ mA/cm}^2$ mehr als die Hälfte der Kurzschlussstromdichte der Einzelsolarzelle ($j_{SC} < 8,2 \text{ mA/cm}^2$) beträgt. Durch die Kombination von zwei PCDTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzellen können demnach mehr Photonen absorbiert und ein höherer Photostrom generiert werden. Dieser Effekt wird auch anhand der berechneten Raten der in den *bulk-heterojunctions* absorbierten Photonen in Tabelle 7.3 sichtbar. Aufgrund des auf 54 % reduzierten Füllfaktors konnte der Wirkungsgrad jedoch insgesamt nicht verbessert werden. Auch die Leerlaufspannung entspricht mit $U_{OC} \approx 1,6 \text{ V}$ nicht ganz dem Doppeltem der Einzelsolarzelle, was auf zusätzliche Energieverluste bei der monolithischen Verschaltung der Teilsolarzellen hindeutet.

Tabelle 7.3: Kenngrößen regulärer PCDTBT:PC₇₁BM-Einzel- und Tandemsolarzellen. n_0 und $j_{SC,0}$ geben die modellierte Rate der absorbierten Photonen beziehungsweise die modellierte Kurzschlussstromdichte bei einer IQE von 62 % an.

Aufbau	n_0 ($10^{20} \text{ 1/m}^2\text{s}$)	$j_{SC,0}$ (mA/cm^2)	j_{SC}	V_{OC} (V)	FF (%)	R_S (Ωcm^2)	PCE (%)
<i>ITO/MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM(81 nm)/Ca/Al</i>							
	8,7	8,7	8,2	0,873	64	2,9	4,5
<i>ITO/MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM(72 nm)/ZnO/Au(x nm)/ MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM(109 nm)/Ca/Al</i>							
0,0 nm Au			5,2	1,52	40	887	3,2
0,5 nm Au			5,4	1,55	45	105	3,8
1,0 nm Au	5,4/5,0	4,9	5,3	1,59	54	36	4,5
2,0 nm Au			5,0	1,51	54	24	4,0

7.4 Invertierte Tandemsolarzellen

Wie in Kapitel 7.2 gezeigt wurde, können durch eine Umordnung der Ladungsträgertransportschichten fertigungsrelevante, effiziente invertierte PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen hergestellt werden. Analog dazu können mit der in Abbildung 7.12 gezeigten Solarzellenarchitektur invertierte Tandemsolarzellen realisiert werden. Auch in diesem Aufbau ist eine Energiebarriere zwischen MoO₃ und ZnO am Mittelkontakt der beiden Teilsolarzellen zu erwarten. Wie anhand der regulären Tandemsolarzellen diskutiert wurde, kann der Ladungstransport durch das Einbringen von Edelmetallclustern verbessert werden. Daher wurde erneut 1,0 nm Gold am Zwischenkontakt eingebracht. Zur Einschränkung der experimentell frei wählbaren Schichtdickenkombinationen der *bulk-heterojunctions* wurden zunächst über die Transfer-Matrix-Methode die Schichtdickenkombinationen berechnet, für die in beiden Teilsolarzellen identische Photoströme generiert werden. Dabei wurden die Dicken beider PCDTBT:PC₇₁BM-Schichten im relevanten Bereich zwischen 20 nm und 120 nm variiert. Die daraus resultierende Isolinie ist in Abbildung 7.13 dargestellt.

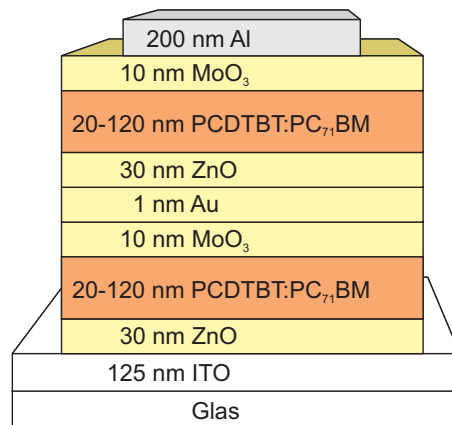


Abbildung 7.12: Architektur der modellierten invertierten Tandemsolarzelle mit ZnO-Elektronen- und MoO₃-Lochtransportschicht.

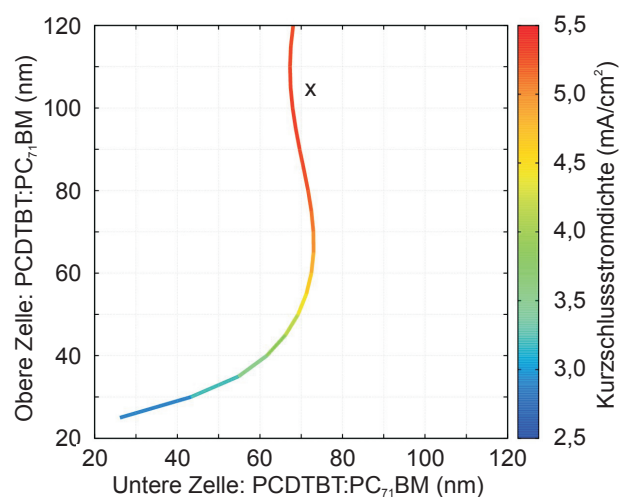


Abbildung 7.13: Isolinie einer modellierten invertierten Tandemsolarzelle mit zwei PCDTBT:PC₇₁BM-Absorberschichten. Die Isolinie gibt an, für welche Kombinationen der Absorberschichtdicken in beiden Teilsolarzellen identische Photoströme generiert werden. Das Kreuz markiert die experimentell realisierte Kombination.

Die Isolinie weist einen ähnlichen Verlauf wie bei Wahl der regulären Architektur auf (siehe Abbildung 7.8). Zur Herstellung optimaler Tandemsolarzellen sollte die Dicke der unteren (ITO-nahen) PCDTBT:PC₇₁BM-Schicht etwa 60 nm bis 70 nm betragen, wodurch eine gewisse Fertigungstoleranz bei der Applikation der zweiten Absorberschicht erlaubt wird. Von besonderer Bedeutung bei der experimentellen Umsetzung der modellierten Architektur ist erneut die Lösemittelbeständigkeit des Zwischenkontaktes. Die REM-Aufnahme in Abbildung 7.14 zeigt die Bruchkante einer invertierten Tandemsolarzelle, wobei zwei klar getrennte Teilsolarzellen, sowie die zugehörigen Ladungsträgertransportschichten erkennbar sind. Daraus kann geschlossen werden, dass die bereits applizierten Materialien beim Auftrag weiterer funktionaler Schichten nicht abgelöst werden. Demnach konnten invertierte Tandemsolarzellen mit 72 nm dicker ITO-naher und 109 nm dicker ITO-ferner PCDTBT:PC₇₁BM *bulk-heterojunction* realisiert werden.

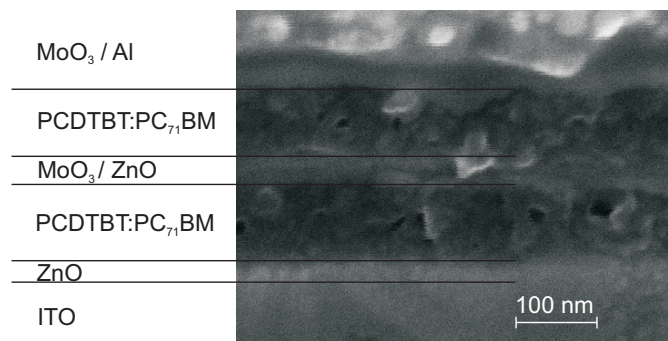


Abbildung 7.14: Querschnitt durch eine invertierte Tandemsolarzelle. Beide Absorberschichten sowie der MoO₃ / ZnO Mittelkontakt sind klar getrennt, was eine Voraussetzung für die elektrische Funktionsweise der Tandemsolarzelle darstellt. Das REM-Bild wurde unter einem Neigungswinkel von 30° aufgenommen.

Die erfolgreiche monolithische Verschaltung der beiden Teilsolarzellen ist aus den in Abbildung 7.15 gezeigten jU -Kennlinien einer invertierten Einzelsolarzelle sowie der zugehörigen Tandemsolarzelle ersichtlich. Dabei wird die Leerlaufspannung der Tandemsolarzelle gegenüber der Einzelsolarzelle von 0,864 V auf 1,67 V erhöht. Die wichtigsten Kenngrößen beider Solarzellen sind in Tabelle 7.4 gegenübergestellt. Der Wirkungsgrad invertierter Tandemsolarzellen ist mit $\eta = 4,3\%$ vergleichbar zu dem regulärer Tandemsolarzellen. Gleichzeitig zeigten die modellierten Raten der in der *bulk-heterojunction* absorbierten Photonen eine höhere Quantenausbeute der invertierten Tandemsolarzellen gegenüber den Einzelsolarzellen. Auch die experimentell gemessenen Photoströme beider Solarzellen belegen die gesteigerte Quantenausbeute, da die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle mit $j_{SC} = 4,9 \text{ mA/cm}^2$ mehr als die Hälfte der Kurzschlussstromdichte der Einzelsolarzelle ($j_{SC} = 8,8 \text{ mA/cm}^2$) beträgt. Weiterhin konnte auch die Leerlaufspannung der Tandemsolarzelle durch den Wechsel in die invertierte Architektur verbessert werden. Mit $V_{OC} = 1,67 \text{ V}$ liegt die Leerlaufspannung um 80 mV über der regulären Tandemsolarzelle und lediglich 60 mV unter der doppelten Leerlaufspannung der Einzelsolarzelle. Auch der R_S der invertierten Tandemsolarzelle wurde gegenüber der regulären Architektur von $36 \Omega \text{ cm}^2$ auf $27 \Omega \text{ cm}^2$ reduziert. Beide Effekte deuten auf eine energetisch günstige Ausrichtung der Ladungstransportniveaus und eine verringerte Kontaktbarriere am Mittelkontakt der Tandemsolarzelle hin.

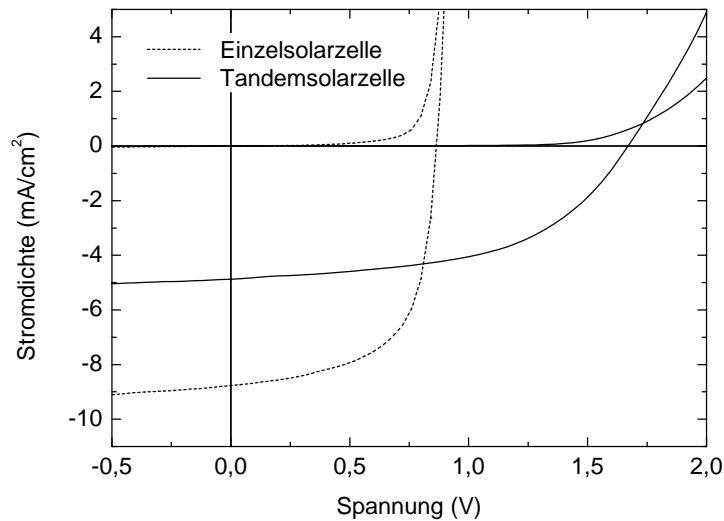


Abbildung 7.15: jU -Kennlinien von invertierten PCDTBT:PC₇₁BM-Einzel- und Tandemsolarzellen. Die Dicken der Absorberschichten der Tandemsolarzelle betragen 72 nm und 105 nm. Zusätzlich wurden Goldcluster zur Verringerung der Kontaktbarriere am Mittelkontakt zwischen ZnO und MoO₃ eingebracht.

Tabelle 7.4: Kenngrößen invertierter PCDTBT:PC₇₁BM-Einzel- und Tandemsolarzellen. n_0 und $j_{SC,0}$ geben die modellierte Rate der absorbierten Photonen beziehungsweise die modellierte Kurzschlussstromdichte bei einer IQE von 62 % an.

Aufbau	n_0 ($10^{20} \text{ l/m}^2\text{s}$)	$j_{SC,0}$ (mA/cm^2)	j_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	FF (%)	R_S (Ωcm^2)	PCE (%)
<i>ITO/ZnO/PCDTBT:PC₇₁BM(72 nm)/MoO₃/Al</i>							
	8,5	8,5	8,8	0,864	63	1,8	4,8
<i>ITO/MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM(72 nm)/ZnO/Au(1,0 nm)/ MoO₃/PCDTBT:PC₇₁BM(109 nm)/Ca/Al</i>							
1,0 nm Au	5,5/5,1	5,0	4,9	1,67	53	27	4,3

7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass mit Hilfe des Präkursors Zinkacetylacetonat Hydrat ($\text{Zn}(\text{acac})_2$) bei einer moderaten Umsetzungstemperatur von 120 °C glatte, geschlossene ZnO-Schichten auf ITO und Polymeroberflächen abgeschieden werden können. Aufgrund der guten Filmqualität kann dieser Prozess zur Herstellung effizienter invertierter DA-Polymer basierter Solarzellen genutzt werden. So wurden beispielsweise invertierte Merck BDT-3:PC₇₁BM-Solarzellen mit einem Wirkungsgrad von bis zu 5,9 % realisiert. Weiterhin ermöglichen die Ladungstransportschichten die Herstellung von Tandemsolarzellen. Am Beispiel regulärer und invertierter PCDTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen wurde gezeigt, dass die Quantenausbeute von Einzelsolarzellen mit dünner Absorberschicht durch den Übergang zu Tandemsolarzellen verbessert werden kann. Die gegenüber den Einzelsolarzellen gesteigerte Quantenausbeute von PCDTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen wurde durch die optische Modellierung der Bauelemente sowie die experimentell ermittelten Kurzschlussstromdichten belegt.

8 Experimentelle Bestimmung idealer Schichtdickenkombinationen

Organische Tandemsolarzellen bestehen aus einer Vielzahl weniger Nanometer dicker Polymerschichten, so dass die optische Feldverteilung in den Bauelementen durch Dünnschichtinterferenzeffekte bestimmt wird. Diese müssen bei der Wahl der Absorberschichtdicken berücksichtigt werden, um die Photoströme der Teilsolarzellen aufeinander abzustimmen. In Kapitel 7 wurden geeignete Schichtdickenkombinationen aus der simulierten optischen Feldverteilung der Bauelemente abgeleitet. Für diese Modellierung müssen die komplexen Brechungsindizes aller verwendeten Materialien bekannt sein. Dies ist insbesondere für Polymer-Fulleren-Mischschichten eine Herausforderung, da die optoelektronischen Eigenschaften einer bulk-heterojunction nicht nur von den verwendeten Materialien, sondern auch vom Herstellungsprozess abhängen. So können beispielsweise die optischen Eigenschaften von P3HT durch unterschiedliche Lösemittel, Trocknungstemperaturen oder umgebende Atmosphäre verändert werden [91, 92, 176, 177]. Die optischen Konstanten aller unbekanntenen Materialien oder Prozesse müssen daher vor der Simulation ermittelt werden. Eine Möglichkeit dazu bietet die spektroskopische Ellipsometrie, wobei mehrere Proben optisch vermessen werden und in einer anschließenden Simulation der komplexe Brechungsindex zur Beschreibung aller Messwerte ermittelt wird [172]. Aufgrund des hohen technischen und zeitlichen Anspruchs ist dies jedoch nicht immer möglich. Weiterhin können die Ergebnisse der optischen Modellierung das Verhalten der Tandemsolarzelle nur unvollständig wiedergeben, da elektrische Verluste unberücksichtigt bleiben. Beispielsweise wird die berechnete Rate der in der Solarzelle absorbierten Photonen bei dicken Schichten maximal, während das Optimum des Wirkungsgrades aufgrund elektrischer Verluste bereits bei der Verwendung dünnerer Schichten erreicht werden kann. Im Folgenden wird daher eine Methode zur experimentellen Bestimmung der idealen Absorberschichtdickenkombinationen eingeführt. Dabei werden Tandemsolarzellen mit einer keilförmigen Absorberschicht verwendet, um durch eine partielle Beleuchtung der Solarzelle eine Vielzahl von Schichtdickenkombinationen in einem Bauelement zu evaluieren.

In Abschnitt 8.1 werden die Materialauswahl, sowie die Herstellung der Bauelemente diskutiert. Um eine breitbandige Absorption zu erzielen werden die Absorberpolymere P3HT und PSBTBT in Tandemsolarzellen kombiniert. Die experimentelle Maximierung der Kurzschlussstromdichte mittels keilförmiger Absorberschichten wird in Abschnitt 8.2 an invertierten P3HT- und PSBTBT-Einzelsolarzellen gezeigt und mit optischen Simulationen korreliert. Während Simulation und Experiment für geringe Schichtdicken gut übereinstimmen, weichen die Ergebnisse mit zunehmender Absorberschichtdicke voneinander ab, da elektrische Verlustprozesse in der optischen Modellierung nicht berücksichtigt werden. In Abschnitt 8.3 werden stromangepasste Absorberschichtdicken-Kombinationen in P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen experimentell bestimmt. Auf Grundlage dieser Ergebnisse werden Tandemsolarzellen mit homogenen Absorberschichten hergestellt und die Anpassung der Kurzschlussstromdichten der Teilsolarzellen über Quanteneffizienzmessungen überprüft. Abschließend wird die Methode in Abschnitt 8.4 auf weitere Materialsysteme übertragen und so deren universelle Anwendbarkeit gezeigt.¹

¹Im Rahmen seiner Diplomarbeit wurde ich von Dipl.-Phys. Konstantin Glaser bei der Entwicklung der Tandemsolarzellen mit keilförmiger Absorberschicht unterstützt. Der Aufbau zur Messung der ortsaufgelösten Kurzschlussstromdichte wurde von B.Sc. Christian Sprau mitentwickelt. Teile dieses Kapitels wurden bereits in Referenz [178] veröffentlicht.

8.1 Materialauswahl und Herstellung organischer Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht

Während in den Kapiteln 6 und 7 identische Absorberpolymere in Tandemsolarzellen kombiniert wurden, werden im folgenden Abschnitt P3HT und PSBTBT verwendet, um die Absorption der Tandemsolarzelle gegenüber den Einzelsolarzellen zu verbreitern. Aus den in Abbildung 2.17 gezeigten Absorptionsspektren geht hervor, dass P3HT hauptsächlich im Bereich $\lambda < 600\text{ nm}$ und PSBTBT bei $\lambda > 600\text{ nm}$ absorbiert.

Da die Spannungen der Teilsolarzellen in einer Tandemsolarzelle addiert werden, wird P3HT mit dem Akzeptor Indene- C_{60} Bisaddukt (IC_{60}BA) kombiniert. Während P3HT: PC_{61}BM -Solarzellen typische Leerlaufspannungen von etwa 600 mV aufweisen, erreichen P3HT: IC_{60}BA -Solarzellen, aufgrund des höheren IC_{60}BA -LUMOs, Leerlaufspannungen von mehr als 800 mV (siehe Abschnitt 3.1.3). PSBTBT wird dagegen, wie in Abschnitt 4.1 diskutiert, in Verbindung mit PC_{71}BM verwendet, wodurch die Absorption der *bulk-heterojunction* im Wellenlängenbereich um 350 nm gesteigert wird. Das Potential dieser Materialkombination wurde auch von Jun Yang et al. gezeigt, die reguläre Tandemsolarzellen mit einem Wirkungsgrad von 7,0 % publizierten [57].

Mit dem in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen *h-dipping* können keilförmige Polymerfilme aus Lösungen abgeschieden werden, indem die Beschichtungsgeschwindigkeit während dem Auftrag verändert wird. So können Solarzellen mit kontinuierlich zunehmender Absorberschichtdicke hergestellt werden. Indem jeweils nur ein kleiner Ausschnitt der Solarzelle durch eine Maske beleuchtet wird, kann der generierte Photostrom in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke gemessen werden. So kann in Einzelsolarzellen sehr schnell und mit geringem Materialeinsatz die ideale Schichtdicke zur maximalen Stromausbeute bestimmt werden [105]. Dieses Konzept wird im Folgenden zur experimentellen Bestimmung stromangepasster Schichtdicken-Kombinationen in Tandemsolarzellen verwendet.

Der Herstellungsprozess von Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht ist schematisch in Abbildung 8.1 dargestellt. Zur Herstellung invertierter Solarzellen wird zunächst eine homogene ZnO -Schicht auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat aufgetragen. Anschließend wird die keilförmige *bulk-heterojunction* mittels *h-dipping* appliziert. Darauf können entweder weitere homogene Schichten appliziert oder, wie in Abbildung 8.1 skizziert, Metallkontakte aufgedampft werden.

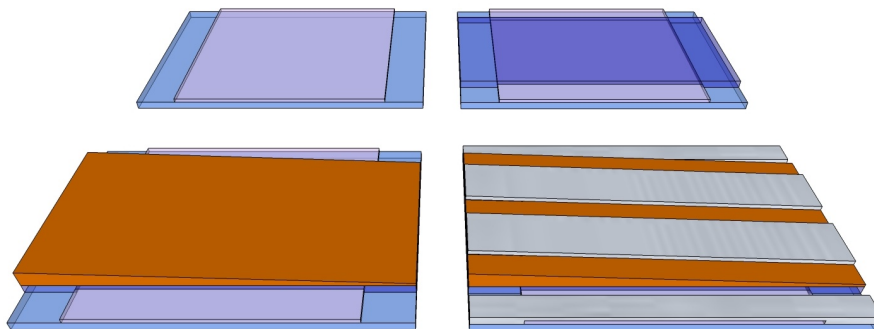


Abbildung 8.1: Schematischer Aufbau invertierter Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht. Auf ein ITO-beschichtetes Glassubstrat wird zunächst die Elektronentransportschicht aufgebracht und anschließend mittels *h-dipping* die keilförmige Absorberschicht appliziert. Zuletzt werden Metallelektroden zur Kontaktierung der Solarzelle über eine Schattenmaske aufgedampft.

Die Messung der Kurzschlussstromdichte der Solarzellen erfolgt unter dem Solarsimulator, wobei die Zellen in einem in x- und y-Richtung verfahrbaren Halter positioniert und mit einer Maske abgedeckt wer-

den. Ein Foto des Messaufbaus ist in Abbildung 8.2 gezeigt. Die Breite der beleuchteten Fläche wird durch die Schattenmaske auf 1,2 mm begrenzt. Durch die Verschiebung der Solarzelle unter der Maske ergeben sich 22 Messpunkte pro Solarzelle, wobei jede Messung an der gleichen Position unter dem Solarsimulator durchgeführt wird. Damit ist sicher gestellt, dass das Beleuchtungsspektrum und die Beleuchtungsintensität für alle Messungen identisch sind.

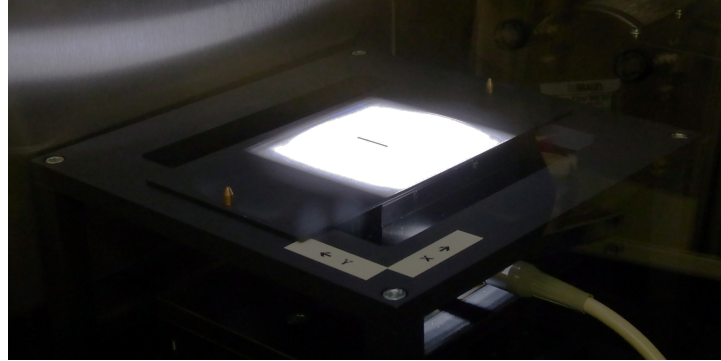


Abbildung 8.2: Messung der Kurzschlussstromdichte keilförmiger Solarzellen in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke. Die Solarzelle wird dazu unter dem Solarsimulator verschoben und die beleuchtete Zellfläche über eine Maske definiert.

8.2 Invertierte Einzelsolarzellen mit keilförmiger Absorberschicht

Die Änderung des Photostroms in Abhängigkeit der Dicke der *bulk-heterojunction* wurde zunächst in invertierten P3HT:IC₆₀BA- und PSBTBT:PC₇₁BM-Einzelsolarzellen untersucht, deren Architektur schematisch in Abbildung 8.3 gezeigt ist.

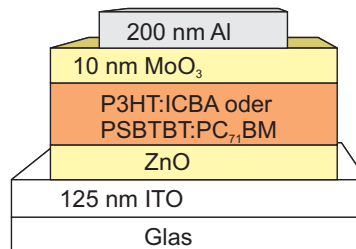


Abbildung 8.3: Schichtfolge der invertierten Einzelsolarzellen mit keilförmiger P3HT:IC₆₀BA- oder PSBTBT:PC₇₁BM-*bulk-heterojunction*.

Dabei wurde die ZnO-Schicht, wie in den Referenzen [179, 180] beschrieben, über den Präkursor Zinkacetat-Dihydrat ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZAD) abgeschieden. Dazu wurden 11 mg ZAD und 5 mg Polyvinylpyrrolidon unter Rühren bei einer Temperatur von 70 °C in 1 ml Ethanol gelöst. Anschließend wurde 1 $\mu\text{l}/\text{ml}$ Ethanolamin zugegeben und die Lösung weiter gerührt. Der PVP-Anteil in der Lösung unterstützt dabei das Wachstum einer homogenen ZnO-Schicht auf der Substratoberfläche, während Ethanolamin zur Stabilisierung der Präkursorlösung dient. Nach der Applikation des Präkursors wurden die Substrate von Raumtemperatur auf 200 °C erhitzt und die Temperatur für 30 Minuten konstant gehalten, um eine vollständige Umsetzung des Präkursors sicher zu stellen. Anschließend wurden die Proben langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und in Aceton und Wasser gewaschen um Polyvinylpyrrolidon-Rückstände an der

Oberfläche zu entfernen, da diese den Ladungstransport behindern würden [181]. Aufgrund der hohen Umsetzungstemperatur und dem nötigen Waschen der ZnO-Schichten kann dieser Prozess jedoch nur auf ITO eingesetzt werden. Zur Realisierung des Mittelkontaktes in Tandemsolarzellen wurde daher weiterhin das in Abschnitt 7.1 beschriebene $\text{Zn}(\text{acac})_2$ verwendet.

Abbildung 8.4 zeigt den Verlauf der Kurzschlussstromdichte über der Dicke der *bulk-heterojunction* einer invertierten P3HT:IC₆₀BA-Solarzelle mit keilförmiger Absorberschicht, wobei über mehrere Solarzellen gemittelt wurde. Die Absorberschichtdicke wurde zwischen 80 nm und 220 nm variiert. Die Kurzschlussstromdichte der Solarzelle steigt zunächst mit zunehmender Schichtdicke und fällt ab etwa 180 nm wieder leicht ab. Zusätzlich ist in Abbildung 8.4 die berechnete Rate der absorbierten Photonen dargestellt. Die Verläufe von j_{SC} und n_0 stimmen für $\lambda < 180\text{ nm}$ qualitativ gut überein. Für $\lambda > 180\text{ nm}$ laufen die Signale dagegen auseinander, da der Photostrom, im Gegensatz zur Photonenabsorption, durch zunehmende Verlustprozesse in der Solarzelle begrenzt wird.

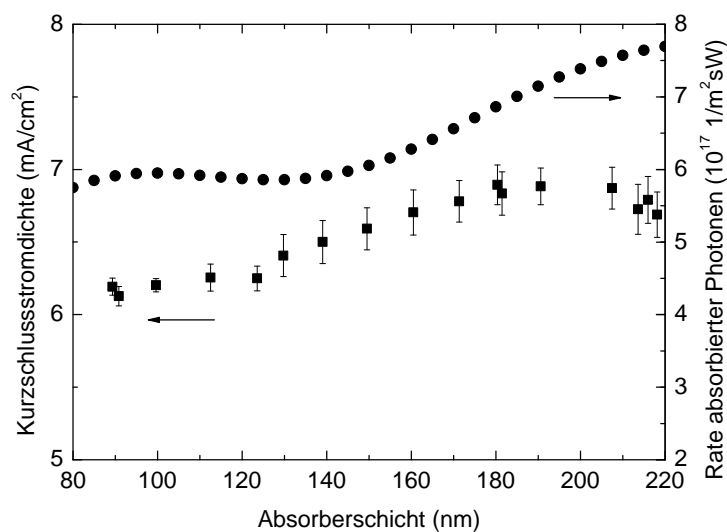


Abbildung 8.4: Kurzschlussstromdichte invertierter P3HT:IC₆₀BA-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der Absorberschicht (Quadrate). Zusätzlich ist die berechnete Rate n_0 der in der *bulk-heterojunction* absorbierten Photonen dargestellt (Kreise). Insbesondere bei hohen Schichtdicken stimmen optische Simulation und Experiment nicht mehr überein, da elektrische Verlustprozesse bei der optischen Modellierung nicht berücksichtigt werden.

Ein ähnliches Resultat ergibt sich für den in Abbildung 8.5 gezeigten Verlauf der mittleren Kurzschlussstromdichte mehrerer invertierter PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen. Die Absorberschichtdicke wurde zwischen 60 nm und 140 nm variiert und ein Photostrommaximum um 100 nm identifiziert. Wird die Dicke der *bulk-heterojunction* über 100 nm erhöht sinkt j_{SC} zunächst, steigt ab $d > 130\text{ nm}$ jedoch wieder leicht an. Dieser Anstieg ist aufgrund der Dünnschichtinterferenzen zu erwarten und mit dem Erreichen eines zweiten Maximums der optischen Feldverteilung in der Absorberschicht zu erklären. Die ebenfalls dargestellte berechnete Rate der in der *bulk-heterojunction* absorbierten Photonen n_0 folgt für $d < 100\text{ nm}$ dem Verlauf von j_{SC} und weist um 100 nm ebenfalls ein Maximum auf. Der anschließende Rückgang von n_0 ist jedoch weniger stark ausgeprägt als der Rückgang von j_{SC} . Auch der erneute Anstieg bei $d > 130\text{ nm}$ ist nur schwach ausgeprägt.

Insgesamt konnte damit gezeigt werden, dass Solarzellen mit einer keilförmigen Absorberschicht genutzt werden können, um die Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke zu ermitteln. Mit dieser Methode konnten Photostrom-optimierte Absorberschichtdicken für invertierte P3HT:IC₆₀BA-

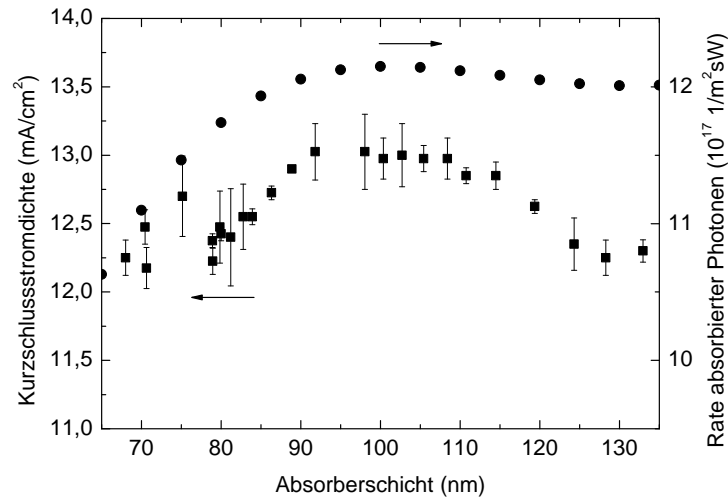


Abbildung 8.5: Kurzschlussstromdichte invertierter PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der Absorberschicht (Quadrate). Zusätzlich ist die berechnete Rate n_0 der in der *bulk-heterojunction* absorbierten Photonen dargestellt (Kreise). Während die Verläufe von j_{SC} und n_0 für Schichtdicken unter 100 nm gut übereinstimmen, wird bei dickeren Absorberschichten ein im Vergleich zu n_0 überproportionaler Rückgang von j_{SC} beobachtet.

und PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzellen bestimmt werden. Zusätzlich wurde jeweils die Rate der in der Absorberschicht absorbierten Photonen berechnet. Während Simulation und Experiment für dünne Schichten gut übereinstimmen, weichen modellierter und gemessener Verlauf von n_0 und j_{SC} bei höheren Schichtdicken zunehmend voneinander ab. Dies liegt vor allem daran, dass die elektrischen Verlustprozesse, beispielsweise Rekombinationsverluste, bei der optischen Simulation nicht berücksichtigt werden. Weitere Ursachen können Abweichungen zwischen realer und in der Simulation angenommener Dicke der Solarzelle oder unzureichend bestimmte komplexe Brechungsindizes der verwendeten Materialien sein.

8.3 Stromangepasste P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen

Wie anhand der Einzelsolarzellen gezeigt wurde, können durch den Auftrag einer keilförmigen Absorberschicht eine Vielzahl von Absorberschichtdicken auf einem einzelnen Solarzellensubstrat evaluiert werden. Damit können mit diesem Verfahren auch stromangepasste Schichtdickenkombinationen der beiden Absorberschichten einer Tandemsolarzelle identifiziert werden. Dazu werden Tandemsolarzellen mit einer keilförmigen vorderen (ITO-nahen) und einer konstanten hinteren (ITO-fernen) Teilsolarzelle hergestellt. Unter der Voraussetzung, dass der Photostrom der Tandemsolarzelle durch die schwächere Teilsolarzelle begrenzt wird, ergibt sich folgendes Verhalten: Bei einer geringen Dicke der keilförmigen Absorberschicht wird diese den Strom der Tandemsolarzelle begrenzen. Mit zunehmender Schichtdicke wird j_{SC} bis auf ein Maximum steigen, bei dem in beiden Teilsolarzellen der gleiche Photostrom generiert wird. Anschließend wird j_{SC} wieder sinken, da die vordere Teilsolarzelle zu viel Licht absorbiert und j_{SC} der hinteren Teilsolarzelle sinken wird. Während der gesamte Verlauf von j_{SC} der Tandemsolarzelle so in einer einzelnen Solarzelle abgebildet werden kann, müsste bei Absorberschichten konstanter Dicke eine Solarzelle für jeden Messpunkt hergestellt werden. Die Verwendung keilförmiger Solarzellen kann daher ein wichtiges Werkzeug bei der Entwicklung und Optimierung organischer Tandemsolarzellen darstellen.

Am Beispiel von invertierten P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen wurde dieses Konzept zur Bestimmung stromangepasster Absorberschichtdicken eingesetzt. Dafür musste zunächst ein geeigne-

ter Zwischenkontakt zur Verschaltung der beiden Teilsolarzellen entwickelt werden. In Anlehnung an die Veröffentlichung von Jun Yang et al. [57] wurde der PEDOT:PSS-Dispersion Clevios PH500 Polystyren-sulfonat beigemischt, um die Beständigkeit der PEDOT:PSS-Schicht gegen Dichlorbenzol zu verbessern. Dazu werden 100 g/l Poly(Natrium 4-Styren-sulfonat) ($(C_8H_7NaO_3S)_n$, Sigma-Aldrich) in Wasser gelöst und Clevios PH500 im Verhältnis 1:16 beigemischt. Aufgrund der schlechten Haftung von PEDOT:PSS auf P3HT:IC₆₀BA wird der Dispersion zusätzlich 1% Zonyl FS-300 (DuPont Chemical Solutions Enterprise) zugefügt. Unmittelbar vor dem Aufschleudern der Schicht wird die Dispersion mit einem 0,45 μ m PTFE-Filter gefiltert. Bei der Applikation des modifizierten PEDOT:PSS (m-PEDOT:PSS) auf P3HT:IC₆₀BA bildet sich jedoch keine geschlossene Schicht, die das Abscheiden einer zweiten Absorberschicht ermöglichen würde. Daher wurde zusätzlich eine 10 nm MoO₃ Lochtransportschicht zwischen P3HT:IC₆₀BA und m-PEDOT:PSS eingefügt. Diese stellt eine effiziente Ladungsträgerextraktion aus der *bulk-heterojunction* sicher und ermöglicht die Applikation eines geschlossenen m-PEDOT:PSS Films als Lösemittelbarriere. Auf das m-PEDOT:PSS wurde über den Präkursor Zn(acac)₂ eine ZnO-Schicht aufgebracht, so dass mit der Schichtfolge MoO₃ / PEDOT:PSS / ZnO ein Zwischenkontakt zur Verschaltung der Teilsolarzellen entwickelt wurde. Die gleiche Schichtfolge wurde vor kurzem auch von Jinbin You et al. als Zwischenkontakt in 10,2 % effizienten PDTP-DFBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen verwendet [182]. Dabei wurden MoO₃ als angepasste Lochtransportschicht und m-PEDOT:PSS als Lösemittelbarriere sowie zur Verbesserung des Ladungstransfers zwischen MoO₃ und ZnO verwendet.

Mit dem für diese Materialkombination neu entwickelten Zwischenkontakt wurden Tandemsolarzellen mit einer keilförmigen P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht hergestellt, deren Aufbau in Abbildung 8.6 skizziert ist. Die Dicke der keilförmigen P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht wurde kontinuierlich von 130 nm auf 280 nm gesteigert. Alle weiteren Materialien wurden homogen appliziert, wobei Bauelemente mit einer 75 nm und einer 110 nm dicken PSBTBT:PC₇₁BM-*bulk-heterojunction* hergestellt wurden.

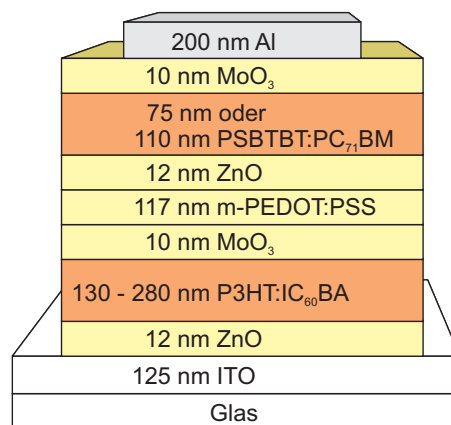


Abbildung 8.6: Schematischer Aufbau der invertierten P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen. Die keilförmige P3HT:IC₆₀BA-Schicht mit einer Dicke von 130 nm bis 280 nm wurde mittels *h-dipping* aufgebracht.

Für die Stromdichte in Abhängigkeit der P3HT:IC₆₀BA-Dicke ergibt sich der in Abbildung 8.7 gezeigte Verlauf. Wie erwartet steigt j_{SC} zunächst auf ein Maximum an und fällt anschließend wieder, was die Strombegrenzung der Tandemsolarzelle durch die beiden Teilsolarzellen widerspiegelt. Das Strommaximum ist für eine Tandemsolarzelle mit 75 nm PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle deutlich ausgeprägt und liegt mit $j_{SC} \approx 5,8 \text{ mA/cm}^2$ bei einer 233 nm dicken P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht. Die Tandemsolarzelle mit einer 110 nm PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle weist dagegen kein klares Maximum auf. Erwartungsgemäß

steigt j_{SC} zunächst auch in diesen Bauelementen mit zunehmender Absorberschichtdicke an. Mit dem Erreichen einer etwa 207 nm dicken P3HT:IC₆₀BA-*bulk-heterojunction* flacht der Stromverlauf jedoch deutlich ab. Im Vergleich zu der Tandemsolarzelle mit 75 nm PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle wird im Maximum mit $j_{SC} \approx 5,4 \text{ mA/cm}^2$ eine etwa $0,4 \text{ mA/cm}^2$ geringere Kurzschlussstromdichte erreicht. Diese Messungen zeigen, dass die Kurzschlussstromdichten der Teilsolarzellen einer Tandemsolarzelle mit einer 233 nm P3HT:IC₆₀BA- und einer 75 nm PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle gut angepasst sind.

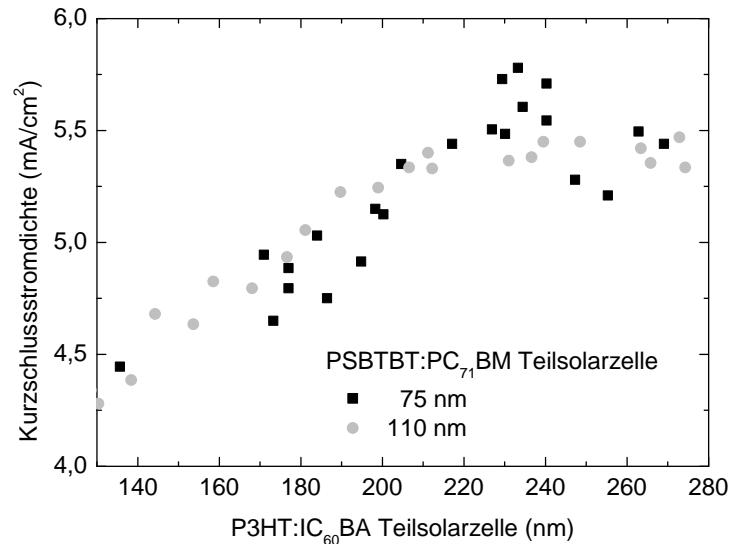


Abbildung 8.7: Kurzschlussstromdichte invertierter P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen in Abhängigkeit der Dicke der ITO-nahen P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht.

Daher wurden invertierte Tandemsolarzellen mit entsprechend gewählten homogenen Absorberschichten hergestellt. Der Aufbau der Tandemsolarzellen entspricht der in Abbildung 8.6 gezeigten Architektur, wobei die Dicke der P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht 215 nm und die der PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle 72 nm beträgt. Auch für den MoO₃ / m-PEDOT:PSS / ZnO-Zwischenkontakt wurde mit 210 nm eine abweichende Schichtdicke gemessen, welche durch die Beschichtung der kleinen Substrate mittels *Spincoating* anstelle von *h-dipping* verursacht wurde. Zum Vergleich wurden zusätzlich invertierte P3HT- und PSBTBT-basierte Solarzellen mit einer 215 nm beziehungsweise 72 nm dicken Absorberschicht hergestellt. Die jU -Kennlinien der drei Solarzellen sind in Abbildung 8.8 dargestellt und ihre Kenngrößen in Tabelle 8.1 verglichen.

Tabelle 8.1: Kenngrößen invertierter P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Einzel- und Tandemsolarzellen.

Typ	Absorber (nm)	$j_{SC,EQE}$ (mA/cm ²)	j_{SC} (mA/cm ²)	V_{OC} (V)	FF (%)	PCE (%)
<i>Einzel solarzellen</i>						
P3HT:IC ₆₀ BA	215	9,0	9,1	0,835	58	4,4
PSBTBT:PC ₇₁ BM	72	16,4	14,3	0,532	50	3,8
<i>P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzelle</i>						
Tandem	215 / 72		6,3	1,31	50	4,1
P3HT:IC ₆₀ BA	215	7,9				
PSBTBT:PC ₇₁ BM	72	7,3				

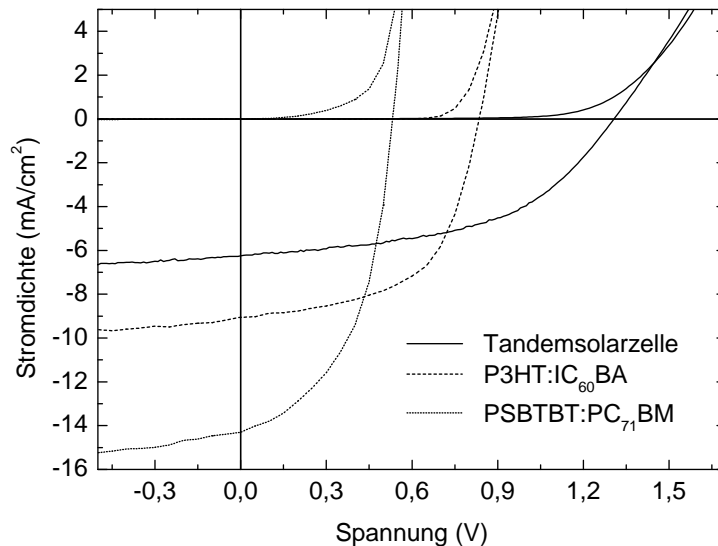


Abbildung 8.8: jU -Kennlinien einer stromangepassten P3HT:IC₆₀BA (215 nm) / PSBTBT:PC₇₁BM (72 nm)-Tandemsolarzelle sowie der zugehörigen Einzelsolarzellen als Referenz. Die Dicken der Absorberschichten der Einzelsolarzellen entsprechen denjenigen der Teilsolarzellen der Tandemsolarzelle.

Die Funktion der Tandemsolarzelle wird durch ihre hohe Leerlaufspannung von $V_{OC} = 1,31\text{ V}$ belegt. Im Vergleich zu den Einzelsolarzellen entspricht die Leerlaufspannung bis auf 60 mV der Summe der Spannungen der Einzelsolarzellen. Die unter dem Solarsimulator gemessene Kurzschlussstromdichte beträgt $j_{SC} = 6,3\text{ mA/cm}^2$ und liegt damit etwa $0,5\text{ mA/cm}^2$ über der an der keilförmigen Tandemsolarzelle gemessenen Stromdichte. Der Füllfaktor der Tandemsolarzelle beträgt 50 %, was einen Wirkungsgrad von $\eta = 4,1\%$ ergibt. Im Vergleich mit den Referenzeinzelsolarzellen wurde der Wirkungsgrad gegenüber der P3HT:IC₆₀BA-Solarzelle um 0,3 % reduziert und gegenüber der PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle um 0,3 % gesteigert. Damit liegt der Wirkungsgrad der Tandemsolarzelle zwischen den Effizienzen der Referenzsolarzellen. Die Kurzschlussstromdichten beider Referenzsolarzellen liegen über der der Tandemsolarzelle, da die Absorption der Solarzellen nicht durch eine zweite Absorberschicht limitiert wird.

Aufgrund der komplementären Absorption der Absorberpolymere können die Kurzschlussstromdichten der Teilsolarzellen über externe Quanteneffizienzmessungen direkt bestimmt werden. Dazu wird die Tandemsolarzelle wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben während der Messung zusätzlich monochromatisch beleuchtet, um eine Strombegrenzung der Tandemsolarzelle durch die nicht angeregte Teilsolarzelle zu vermeiden. Während der Messung der P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle wird die Tandemzelle zusätzlich mit LEDs der Wellenlänge $\lambda = 780\text{ nm}$, während der Messung der PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle mit $\lambda = 470\text{ nm}$ bestrahlt. Die Quanteneffizienz der Referenzsolarzellen wird ohne zusätzliche Beleuchtung bestimmt. Die Quanteneffizienzen der Tandemsolarzelle sowie der Referenzsolarzellen sind in Abbildung 8.9 gezeigt. Die aus der Quanteneffizienz berechneten Kurzschlussstromdichten der Bauelemente ($j_{SC,EQE}$) sind ebenfalls in Tabelle 8.1 aufgeführt.

Die PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle weist im gesamten Wellenlängenbereich von 350 nm bis 800 nm eine Quanteneffizienz von mehr als 50 % auf, während in der P3HT:IC₆₀BA-Solarzelle Photonen bis zu einer Wellenlänge von etwa 650 nm zum Photostrom beitragen. Damit konkurrieren beide Teilsolarzellen für $\lambda < 650\text{ nm}$ um die einfallenden Photonen, während für $\lambda > 650\text{ nm}$ lediglich die PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle Licht absorbiert und in diesem Bereich die Absorption der P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle komplementär ergänzt. Aus den EQE-Spektren ergeben sich Kurzschlussstromdichten von $j_{SC,EQE} =$

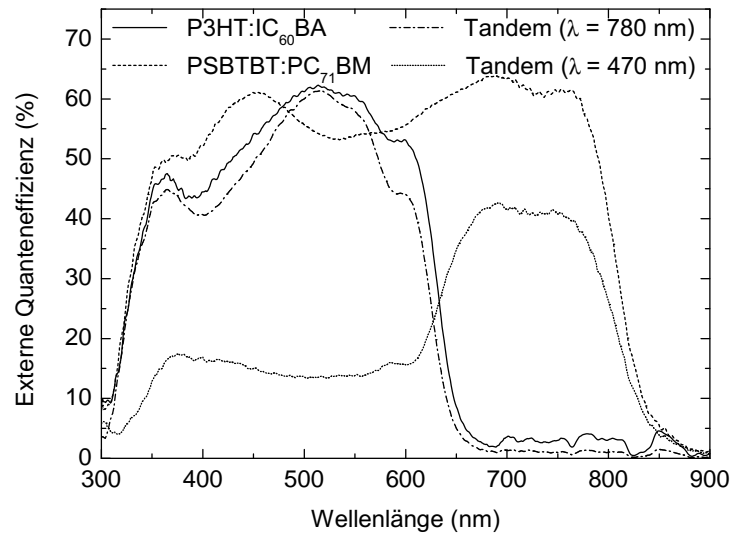


Abbildung 8.9: Externe Quanteneffizienz der Teilsolarzellen einer P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzelle, sowie der zugehörigen Einzelsolarzellen. Die jU -Kennlinien der Solarzellen sind in Abbildung 8.8 dargestellt.

9,0 mA/cm² und $j_{SC,EQE} = 16,4$ mA/cm² für die P3HT:IC₆₀BA- beziehungsweise die PSBTBT:PC₇₁BM-Referenzsolarzellen. Der Unterschied der Kurzschlussstromdichte beider Solarzellen beträgt demnach $\Delta j_{SC,EQE} = 7,4$ mA/cm². Dies ändert sich bei der Analyse der EQE-Signale der Teilsolarzellen deutlich. Während der Strom der P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle um 1,1 mA/cm² auf $j_{SC,EQE} = 7,9$ mA/cm² reduziert wurde, sinkt der Photostrom der PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle um 9,1 mA/cm² auf $j_{SC,EQE} = 7,3$ mA/cm². Die starke Abnahme der Stromdichte der PSBTBT:PC₇₁BM-Solarzelle wird insbesondere durch die Absorption der P3HT:IC₆₀BA-Solarzelle verursacht, da die EQE für $\lambda < 650$ nm auf etwa 15 % reduziert wird. Auch für $\lambda > 650$ nm erreicht die EQE mit etwa 40 % nicht die Effizienz der Referenzsolarzelle. Die EQE der P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle folgt dagegen gut dem Verlauf der Referenzsolarzelle, wobei der stärkste Einbruch des Signals um 600 nm beobachtet wurde. Der Unterschied der Stromdichten der Teilsolarzellen beträgt damit $\Delta j_{SC,EQE} = 0,6$ mA/cm² wobei im Gegensatz zu den Referenzsolarzellen die P3HT:IC₆₀BA-Teilsolarzelle den höheren Photostrom liefert und die PSBTBT:PC₇₁BM-Teilzelle die Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle limitiert. Die EQE-Messungen zeigen, dass die Photoströme der Teilsolarzellen gut aufeinander abgestimmt wurden, weisen jedoch noch weiteres Verbesserungspotential auf. Eine mögliche Ursache für die abweichenden Photoströme könnten die unterschiedlichen Dicken der Ladungstransportschichten der Tandemsolarzellen mit keilförmiger und homogener P3HT:IC₆₀BA-Absorberschicht sein.

8.4 Übertrag auf weitere Materialsysteme

Durch den Übertrag auf weitere Materialsysteme wird die universelle Anwendbarkeit dieser Methode zur experimentellen Bestimmung idealer Absorberschichtdickenkombinationen in organischen Tandemsolarzellen gezeigt. Dazu wurden auf Basis der in Kapitel 7 entwickelten Architektur reguläre PCDTBT:PC₇₁BM / PCDTBT:PC₇₁BM- sowie invertierte PCDTBT:PC₇₁BM / PCDTBT:PC₇₁BM- oder Merck BDT-3:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen hergestellt, wobei jeweils die Dicke der ITO-nahen PCDTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle keilförmig variiert wurde. Die Architekturen der drei Bauelemente sind

in Abbildung 8.10 skizziert und die experimentell bestimmten Verläufe der Kurzschlussstromdichte in Abbildung 8.11 dargestellt.

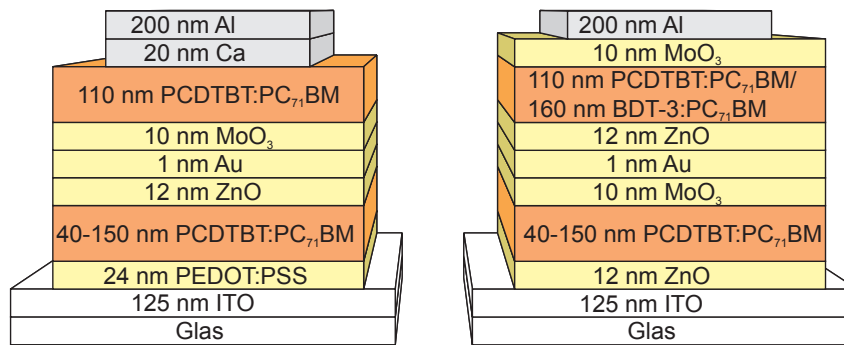


Abbildung 8.10: Schematischer Aufbau regulärer (links) und invertierter (rechts) Tandemsolarzellen mit keilförmiger ITO-naher PCDTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle. Die Struktur der Tandemsolarzellen wurde in Kapitel 7 entwickelt.

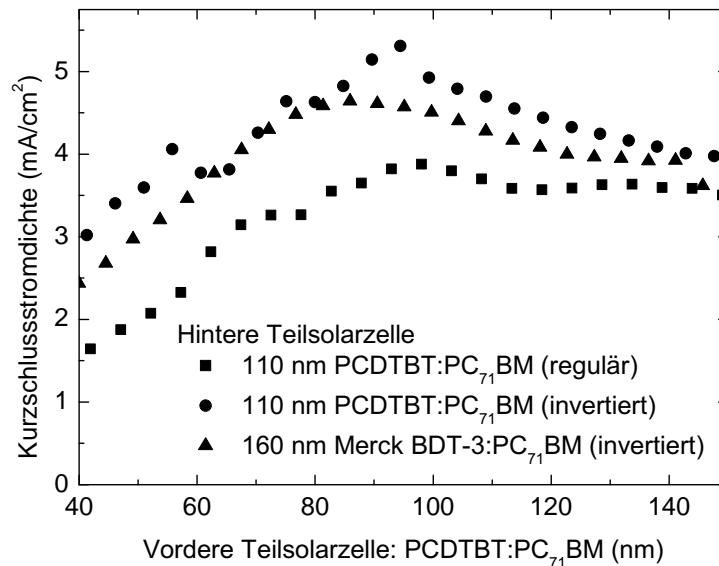


Abbildung 8.11: Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke der vorderen (ITO-nahen) PCDTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle.

Die Kurzschlussstromdichten weisen wie erwartet für alle Tandemsolarzellen ein Maximum auf. Die Maxima sind dabei gegeneinander leicht verschoben. Das zeigt, dass für jede Solarzellenarchitektur die individuell optimale Schichtdickenkombination ermittelt werden konnte. Auffällig ist weiterhin, dass die an keilförmigen Tandemsolarzellen gemessenen Kurzschlussströme etwas niedriger sind als die der Bauelemente mit homogenen Absorberschichten. Eine mögliche Ursache dafür ist die geringe Fläche von 10,5 mm² der Bauelemente mit homogenen *bulk-heterojunctions*, da die Applikation fehlerfreier Schichten auf einer kleinen Fläche einfacher zu realisieren ist. Die Fläche der Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht beträgt dagegen 82,5 mm², weshalb die Wahrscheinlichkeit für einen Defekt in der Zelle erhöht ist. Da die Solarzelle bei der Messung des Photostroms selektiv beleuchtet wird, überlagert das Dunkelstromsignal der gesamten Solarzelle das geringe Photostromsignal. Während die absolut gemessenen Kurzschlussstromdichten daher nur eingeschränkt auf die Tandemsolarzelle übertragen werden können, können stromangepasste Kombinationen der Absorberschichtdicken effizient und für beliebige, unbekannte Materialsysteme ermittelt werden.

8.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden stromangepasste Schichtdickenkombinationen der *bulk-heterojunctions* einer Tandemsolarzelle experimentell bestimmt. Durch eine keilförmige Beschichtung der vorderen Teilsolarzelle und eine selektive Beleuchtung der Tandemsolarzelle können in einem Bauelement eine Vielzahl von Schichtdickenkombinationen evaluiert werden. Die Entwicklung eines neuartigen MoO_3 / m-PEDOT:PSS / ZnO-Zwischenkontaktes ermöglicht die Herstellung komplementär absorbierender, invertierter P3HT:IC₆₀BA / PSBTBT:PC₇₁BM-Tandemsolarzellen. Zur Identifikation stromangepasster Schichtdickenkombinationen wurde die P3HT:IC₆₀BA-*bulk-heterojunction* keilförmig aufgetragen und mit einer homogenen PSBTBT:PC₇₁BM-Teilsolarzelle kombiniert. Aus dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte der Tandemsolarzelle in Abhängigkeit von der Dicke der P3HT:IC₆₀BA-*bulk-heterojunction* wurden geeignete Schichtdickenkombinationen abgeleitet und experimentell realisiert. Die Annäherung der Photoströme der Teilsolarzellen konnte durch die Messung der externen Quanteneffizienz der Tandemsolarzelle bestätigt werden. Die universelle Anwendbarkeit der beschriebenen Messtechnik wurde durch die Evaluation weiterer Zellarchitekturen und Materialkombinationen gezeigt. Keilförmige Absorberschichten können daher als effizientes Werkzeug zur Evaluation unbekannter Materialsysteme in Tandemsolarzellen genutzt werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung von Tandemsolarzellen, dem vielleicht vielversprechendstem Konzept zum Erreichen konkurrenzfähiger Wirkungsgrade in der organischen Photovoltaik. Während organische Tandemsolarzellen auf Basis von vakuumsublimierten kleinen Molekülen derzeit von der Firma Heliatek GmbH zur Marktreife gebracht werden, liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Verwendung von halbleitenden Polymeren, die eine potentiell kostengünstige Rolle-zu-Rolle-Fertigung von Solarmodulen mittels Druck- und Beschichtungsprozessen ermöglichen.

Die Grundlage zur Herstellung effizienter organischer Solarzellen bilden die zur Lichtabsorption verwendeten halbleitenden Polymere. In Kapitel 4 wurden daher DA-Polymere der Klassen Polythiophen, Polycarbazol und Benzodithiophen in regulären Einzelsolarzellen evaluiert. Mit allen Polymeren konnten Wirkungsgrade von über 5 % erreicht werden, wobei sich die Polymere in ihren spezifischen Eigenschaften unterscheiden. Die niedrigste Bandlücke hat das Silizium-substituierte Polythiophen PSBTBT, dessen Absorption bei 850 nm beginnt. PSBTBT-Solarzellen weisen demnach hohe Kurzschlussstromdichten und moderate Leerlaufspannungen auf. Aufgrund der Absorption im roten Wellenlängenbereich kann es in Tandemsolarzellen zur komplementären Ergänzung der Absorption eines zweiten Absorberpolymers verwendet werden. Ein geeigneter Partner ist das Polycarbazol PCDTBT, das eine höhere Bandlücke besitzt. Die maximale Effizienz von etwa 6,0 % erreichen PCDTBT:PC₇₁BM Solarzellen bei dünnen (≈ 120 nm) Absorberschichten, wobei das Materialsystem eine hohe Temperatur- und Sauerstoffbeständigkeit aufweist. Beide Eigenschaften qualifizieren das Material für den Einsatz in Tandemsolarzellen, da genügend Licht durch die dünne *bulk-heterojunction* transmittiert wird, um eine dahinter liegende Solarzelle effizient zu betreiben. Aufgrund der hohen Stabilität des Materialsystems können bei der Applikation weiterer Schichten notwendige Ausheitzschritte ohne eine Degradation der PCDTBT:PC₇₁BM Teilsolarzelle durchgeführt werden. Die höchsten Wirkungsgrade von bis zu 7,5 % wurden mit Benzodithiophen-Derivaten erreicht, wobei die Akzeptoreinheit in BDT-Copolymeren variiert wurde. So konnten die halbleitenden und morphologischen Eigenschaften der *bulk-heterojunction* beeinflusst werden. Unter Verwendung von Merck BDT-3 wurden Solarzellen entwickelt, deren Kenngrößen zwischen 100 nm und 300 nm relativ unabhängig von der Dicke der Absorberschicht sind. Damit ist dieses Materialsystem insbesondere für eine industrielle Fertigung relevant, da es gewisse Toleranzen bei der Applikation der *bulk-heterojunction* erlaubt.

Im Hinblick auf die Entwicklung von Tandemsolarzellen, wurden in Kapitel 5 die opaken Metallelektroden durch PEDOT:PSS oder ZnO:Al ersetzt, wodurch semi-transparente Solarzellen hergestellt wurden. Aufgrund der Transmission durch diese Solarzellen können zwei Solarzellen gestapelt und somit Tandemsolarzellen realisiert werden. Semi-transparente Solarzellen erschließen jedoch auch als eigenständige Bauelemente neue Märkte für die organische Photovoltaik. Durch die vielfältigen verfügbaren Absorberpolymere können Transmission und Farbe der Solarzellen für verschiedene Anwendungen individuell angepasst werden. Neben dem optischen Eindruck der Bauelemente muss auch das transmittierte Licht für unterschiedliche Anwendungen spezifische Anforderungen erfüllen. Für die Fensterintegration müssen die Solarzellen einen hohen Farbwiedergabeindex und eine angenehme Farbtemperatur aufweisen, um ein angenehmes Be-

leuchtungsszenario zu schaffen. Farbwiedergabeindex und Farbtemperatur der in dieser Arbeit entwickelten PSBTBT-basierten semi-transparenten Solarzellen sind bereits mit herkömmlichen Metallhalogenidlampen vergleichbar und können somit in realen Anwendungen eingesetzt werden.

Während bei der Herstellung der semi-transparenten Solarzellen sowohl Lösemittel basierte Beschichtungsprozesse als auch Vakuumtechniken verwendet werden, wurde in Kapitel 6 die Herstellung vollständig flüssigprozessierbarer Tandemsolarzellen diskutiert. Dabei wurden Filme aus monodispersen Indium-dotierten Zinkoxid-Nanopartikeln als Elektronentransportschicht verwendet. Die Integration der n-dotierten IZO-Partikel ermöglicht die Herstellung von regulären und invertierten P3HT:PC₆₁BM-Solarzellen. Werden die Partikel in regulären Solarzellen als kathodenseitige Pufferschicht verwendet, wird zusätzlich die Stabilität der Solarzellen deutlich verbessert. Wie die Referenzsolarzellen degradieren auch diese Solarzellen an Luft, jedoch kann die ursprüngliche Performance durch eine UV-Bestrahlung der Bauelemente wieder hergestellt werden. Die Degradation der Solarzellen kann daher auf die Anlagerung von Sauerstoff an der IZO-Schicht zurückgeführt werden, der durch die UV-Bestrahlung wieder abgespalten wird. Zur Herstellung der Tandemsolarzellen wurde dagegen die invertierte Struktur gewählt, da in diesem Fall Dichlorbenzol beständiges PEDOT:PSS aus einer sauren Dispersion auf der P3HT:PC₆₁BM *bulk-heterojunction* abgeschieden wird und darauf die IZO-Partikel appliziert werden. Dagegen ist die Beschichtung der PEDOT:PSS-Dispersion auf IZO nicht möglich, da IZO in sauren Medien gelöst wird. Die Funktion der Tandemsolarzellen wird durch die hohe Leerlaufspannung der Bauelemente belegt. Aufgrund der etwa 200 nm dicken P3HT:PC₆₁BM-Absorberschichtdicken wird jedoch nur ein moderater Photostrom generiert, der die Effizienz der Solarzellen begrenzt.

Im Gegensatz zu P3HT weisen PCDTBT-basierte Solarzellen ihre maximale Effizienz bereits bei etwa 80 nm dicken Absorberschichten auf. Da das einfallende Licht nicht vollständig in der dünnen *bulk-heterojunction* absorbiert werden kann, können Tandemsolarzellen zur Erhöhung der Quantenausbeute genutzt werden, da so zwei PCDTBT:PC₇₁BM-Solarzellen mit idealer Schichtdicke in einem Bauelement kombiniert werden können. In Kapitel 7 wurde dieses Konzept in regulären und invertierten Tandemsolarzellen umgesetzt. Zur monolithischen Verschaltung der beiden Teilsolarzellen wurden Zn(acac)₂ basiertes ZnO und MoO₃ verwendet. Zn(acac)₂ ist ein Präkursor, der in Ethanol gelöst wird und damit sowohl auf ITO als auch auf PCDTBT:PC₇₁BM appliziert werden kann. Durch Wärmezufuhr wird der Präkursor anschließend zu ZnO umgesetzt. Da eine moderate Temperatur von 130 °C zur Umwandlung ausreicht, können homogene ZnO-Schichten in Tandemsolarzellen integriert werden, ohne die bereits applizierte *bulk-heterojunction* zu beschädigen. Da die Dicken der funktionalen Schichten einer organischen Solarzelle im Bereich der Wellenlänge des einfallenden Lichtes liegen, wird die optische Feldverteilung in den Bauelementen durch Dünnschichtinterferenzen bestimmt. Diese müssen bei der Wahl der Absorberschichtdicken in Tandemsolarzellen berücksichtigt werden, um eine Stromanpassung beider Teilsolarzellen zu gewährleisten. Daher wurde die optische Feldverteilung der Bauelemente für verschiedene Absorberschichtdicken modelliert und die Schichtdickenkombination bestimmt, bei denen in beiden Teilsolarzellen identische Photoströme generiert werden. Davon ausgehend wurden reguläre und invertierte Tandemsolarzellen mit entsprechend gewählten Absorberschichtdicken und einer Effizienz von bis zu 4,5 % hergestellt. Anhand der optischen Simulationen und den gemessenen Kurzschlussstromdichten wurde gezeigt, dass dabei die Quantenausbeute der Tandemsolarzellen gegenüber den Einzelsolarzellen gesteigert wurde.

Da die Simulation unbekannter Materialsysteme nicht möglich ist und elektrische Verlustprozesse bei der optischen Modellierung nicht berücksichtigt werden, ist die simulative Bestimmung angepasster Absorber-

schichtdicken in Tandemsolarzellen nur eingeschränkt anwendbar. In Kapitel 8 wurde daher ein Verfahren zur experimentellen Bestimmung stromangepasster Absorberschichtdicken entwickelt. Dazu wurde die Dicke einer *bulk-heterojunction* innerhalb eines Bauelements variiert, so dass durch die partielle Beleuchtung der Solarzelle eine Vielzahl von Absorberschichtdicken-Kombinationen in einem Bauelement evaluiert werden konnte. Durch die Entwicklung eines neuartigen MoO₃ / m-PEDOT:PSS / ZnO-Zwischenkontaktes konnten die komplementär absorbierenden Materialsysteme P3HT:IC₆₀BA und PSBTBT:PC₇₁BM in invertierten Tandemsolarzellen kombiniert werden. Indem die Dicke der P3HT:IC₆₀BA-*bulk-heterojunction* in Tandemsolarzellen keilförmig variiert wurde, konnten aus dem Verlauf der Kurzschlussstromdichte stromangepasste Kombinationen beider Absorberschichten bestimmt werden. Diese wurden anschließend auf Bauelemente mit homogenen Schichtdicken übertragen. Aufgrund der komplementären Absorption der verwendeten Polymere konnte die Anpassung der Strombeiträge der Teilsolarzellen mittels Quanteneffizienzmessungen überprüft werden. Die universelle Anwendbarkeit dieser Messmethode wurde durch die Evaluation weiterer Materialsysteme und Zellarchitekturen gezeigt.

In einem nächsten Schritt kann das hier gezeigte Prinzip zur Bestimmung stromangepasster Schichtdickenkombinationen auf zweidimensionale Bauelemente erweitert werden. Indem beide Absorberschichten keilförmig und unter einem gegenseitigen Winkel von 90° aufgebracht werden, kann die Anzahl der in einem Bauelement messbaren Schichtdickenkombinationen vervielfacht werden. Damit stünde ein noch effizienteres Werkzeug zur Optimierung von Tandemsolarzellen zur Verfügung. Weiterhin kann die Effizienz der Tandemsolarzellen durch die Integration neuer, möglichst komplementärer Absorberpolymere weiter gesteigert werden. Während sich die Forschung in den letzten Jahren auf die Entwicklung von *low-bandgap*-Polymeren konzentriert hat, werden für Tandemsolarzellen effiziente Absorberpolymere mit einer großen Bandlücke benötigt. Da die Stromanpassung der Teilsolarzellen in seriell verschalteten Tandemsolarzellen aufgrund der Dünnschichtinterferenzen hohe Ansprüche an das Design der Bauelemente stellt, können zukünftig auch parallel verschaltete Tandemsolarzellen entwickelt werden. Dabei sollten die Leerlaufspannungen der Teilsolarzellen möglichst identisch sein, während sich die Photoströme addieren. Die Herstellung solcher Bauelemente mittels Druck- und Beschichtungsprozessen stellt jedoch hohe Ansprüche an die Prozesstechnik, da ein hochleitfähiger strukturierter Mittelkontakt zwischen den beiden Teilsolarzellen eingefügt werden muss. Die darunter liegenden Schichten sind daher nicht mehr vollständig bedeckt und können bei der Applikation weiterer Materialien leicht abgelöst werden. Diesem Problem kann beispielsweise durch die Verwendung löslichkeitsschaltbarer Polymere entgegnet werden, die nach dem Auftrag durch eine thermische Behandlung oder UV-Bestrahlung unlöslich werden. Nicht zuletzt gilt es, die in dieser Arbeit entwickelten Prozesse auf großflächigen Beschichtungstechniken umzusetzen und entsprechende Solarmodule zu fertigen.

Eine erfolgreiche Kommerzialisierung organischer Solarmodule kann daher nur durch die enge interdisziplinäre Zusammenarbeit von Chemikern, Physikern, Ingenieuren und Verfahrenstechnikern gelingen. Dabei muss ein ganzheitlicher Ansatz bei der Entwicklung neuer Materialien, Zellarchitekturen und Prozesse verfolgt werden, in dem die Wissenschaftler aller Fachgebiete bei ihrer Forschung stets die Herausforderungen und Chancen der nachfolgenden Schritte der Wertschöpfungskette im Blick haben. Ein solches Forschungsumfeld kann beispielsweise durch Einrichtungen wie das Innovation Lab in Heidelberg, das Center for Functional Nanostructures oder das geplante Materialwissenschaftliche Zentrum am KIT stimuliert werden, in denen Wissenschaftler verschiedener Arbeitsgruppen in den gleichen Labors, Büros und Pausenräumen zusammenkommen.

Speziell in den nächsten Monaten wird sich die Marktreife organischer Tandemsolarzellen anhand der Technologie der Firma Heliatek zeigen. Diese hat eine Pilotanlage zur Produktion vakuumsublimierter Tandemsolarzellen in Betrieb genommen und entwickelt mit industriellen Partnern erste Produkte, welche noch in diesem Jahr erhältlich sein sollen und einen Mehrwert gegenüber anorganischen Photovoltaik Produkten bieten müssen.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Volumen und Entwicklung des globalen Photovoltaikmarktes bis 2017.	1
1.2	Entwicklung des netto Preises verschiedener Solarmodule am internationalen Spotmarkt [4].	2
2.1	Energieschema von Kohlenstoff im Grundzustand.	5
2.2	Energieschema von sp^3 -hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Methan (CH_4).	6
2.3	Energieschema von sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Ethen (C_2H_4).	6
2.4	Energieschema von sp -hybridisiertem Kohlenstoff am Beispiel von Ethin (C_2H_2).	7
2.5	Strukturformel von Polyethylen. Alle Atome des Polymerskeletts sind über σ -Bindungen gebunden.	7
2.6	Bindungsverhältnisse und π -Molekülorbital am Beispiel von 1,3-Butadien (C_4H_6) nach [15].	8
2.7	Entstehung der π - und π^* -Orbitale am Beispiel von Ethen (nach [15]).	8
2.8	Ausbildung der HOMO- und LUMO-Niveaus eines konjugierten Polymers während der Polymerisation.	9
2.9	Ausbildung der HOMO- und LUMO-Niveaus in einem Donor-Akzeptor Copolymer.	9
2.10	Schematische Darstellung einer <i>bulk-heterojunction</i>	10
2.11	Photostromerzeugung in einer organischen Solarzelle.	11
2.12	Regulärer Aufbau einer <i>bulk-heterojunction</i> Solarzelle.	12
2.13	Invertierter Aufbau einer <i>bulk-heterojunction</i> Solarzelle.	12
2.14	2-Dioden Ersatzschaltbild einer Solarzelle.	13
2.15	Stromdichte-Spannungs-Kennlinie (jU -Kennlinie) einer P3HT:PC ₆₁ BM Solarzelle.	14
2.16	Externe Quanteneffizienz einer P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle	15
2.17	Absorptionsspektren verschiedener photoaktiver Polymere, die in <i>bulk-heterojunction</i> Solarzellen verwendet werden.	17
2.18	Idealisierte Absorptionsprofile von GaInAs- und GaInP/GaAs/GaInAs-Solarzellen.	17
2.19	Schematische Bandstruktur einer Tandemsolarzelle nach [34].	18
2.20	jU -Kennlinien von zwei Teilsolarzellen und der daraus resultierenden Tandemsolarzelle.	19
3.1	Architekturen der in dieser Arbeit hergestellten Einzel- und Tandemsolarzellen.	22
3.2	Strukturformeln von Poly-3,4-ethylendioxythiophen und Polystyrolsulfonat (PEDOT:PSS) [30].	22
3.3	Strukturformeln der Absorberpolymere P3HT, PCDTBT und PSBTBT.	24
3.4	Strukturformeln der Fullerenderivate PC ₆₁ BM, PC ₇₁ BM und IC ₆₀ BA.	24
3.5	Typische Schritte zur Herstellung einfacher organischer Solarzellen.	27
3.6	Schematischer Ablauf des <i>h-dipping</i> Verfahrens.	28
3.7	Spektrum des Oriel 300W-Solarsimulators im Vergleich mit dem ASTM AM 1.5G Normspektrum.	32

4.1	<i>jU</i> -Kennlinien von PSBTBT:PC ₆₁ BM- und PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen in regulärer Bauweise mit unterschiedlichen Polymer-Fulleren-Mischungsverhältnissen.	36
4.2	Photolumineszenz von PSBTBT sowie PSBTBT:PC ₇₁ BM-Mischschichten.	37
4.3	Externe Quanteneffizienz einer PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzelle mit und ohne Vorspannung im Vergleich zur Absorption einer PSBTBT:PC ₇₁ BM-Mischschicht.	38
4.4	Kurzschlussstromdichte von PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen in Abhängigkeit von der Lösungstemperatur.	39
4.5	Einfluss der Herstellungsatmosphäre auf die Kenngrößen von PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen.	39
4.6	Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von PCDTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen im regulären Aufbau.	40
4.7	Temperaturabhängigkeit der Kenngrößen von PCDTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen im regulären Aufbau.	41
4.8	Struktur der Benzodithiophen basierten DA-Polymere.	42
4.9	Absorptionskoeffizienten des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-1 und einer Merck BDT-1:PC ₇₁ BM-Mischschicht.	43
4.10	Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-1- und Merck BDT-1:PC ₇₁ BM-Schichten (Materialverhältnis 1:2).	44
4.11	<i>jU</i> -Kennlinie und externe Quanteneffizienz von regulären Merck BDT-1:PC ₇₁ BM-Solarzellen.	44
4.12	Absorptionskoeffizient des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-2 und einer Merck BDT-2:PC ₇₁ BM-Mischschicht (Materialverhältnis 1:2).	45
4.13	Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-2- und Merck BDT-2:PC ₇₁ BM-Schichten (Materialverhältnis 1:2).	45
4.14	<i>jU</i> -Kennlinie und externe Quanteneffizienz von regulären Merck BDT-2:PC ₇₁ BM-Solarzellen.	46
4.15	Absorptionskoeffizient des BDT-basierten DA-Polymers Merck BDT-3 und einer Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Mischschicht	47
4.16	Rasterkraftmikroskop-Aufnahmen von Merck BDT-3- und Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Schichten (Materialverhältnis 1:1,5).	47
4.17	Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von Merck BDT-3:PC ₆₁ BM-Solarzellen im regulären Aufbau.	48
4.18	Schichtdickenabhängigkeit der Kenngrößen von Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Solarzellen im regulären Aufbau.	49
4.19	<i>jU</i> -Kennlinie und externe Quanteneffizienz einer Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Solarzelle mit einem Wirkungsgrad von 7,5 %.	50
5.1	Strukturformeln der vakuumsublimierbaren Materialsysteme zur Herstellung einer n-dotierten Zwischenschicht in P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen.	52
5.2	<i>jU</i> -Kennlinien von P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit verschiedenen elektrisch dotierten Anpassungsschichten zwischen <i>bulk-heterojunction</i> und Aluminium-Elektrode.	53
5.3	<i>jU</i> -Kennlinien von PEDOT:PSS/BPhen:Li pn-Dioden.	53
5.4	<i>jU</i> -Kennlinien einer semi-transparenten P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle mit PEDOT:PSS-Kathode	54
5.5	Transmissionsspektrum einer semi-transparenten Solarzelle mit PEDOT:PSS-Kathode.	55

5.6	<i>jU</i> -Kennlinien von PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen mit unterschiedlichen Kathoden.	56
5.7	Transmission der semi-transparenten PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzelle mit gesputterter ZnO:Al-Kathode im Vergleich zum ASTM AM 1.5G Sonnenspektrum.	57
6.1	DLS-Messungen, REM- und TEM-Aufnahmen monodisperser IZO-Partikel.	62
6.2	REM-Aufnahmen von IZO-Schichten die aus 1, 3, 5 und 10 Gew.-% konzentrierten IZO-Dispersionen abgeschieden wurden.	63
6.3	<i>jU</i> -Kennlinien von regulären P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht.	64
6.4	Schematische Darstellung der Bandstruktur von regulären Solarzellen im Leerlauf.	65
6.5	Änderung der Kenngrößen von Solarzellen ohne und mit IZO-Transportschicht nach drei und fünf Tagen Lagerung an Luft oder unter Stickstoffatmosphäre.	66
6.6	Leitfähigkeit einer 110 nm dicken IZO-Schicht im Vergleich mit dem Wirkungsgrad einer an Luft gelagerten P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzelle mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht. . .	66
6.7	<i>jU</i> -Kennlinien von invertierten Solarzellen mit und ohne IZO-Transportschicht.	67
6.8	Schichtfolge der invertierten Tandemsolarzelle, sowie eine REM-Aufnahme des Querschnitts durch die Tandemsolarzelle.	69
6.9	<i>jU</i> -Kennlinie einer invertierten Tandemsolarzelle im Vergleich zu einer Einzelsolarzelle als Referenz.	69
7.1	REM-Aufnahmen von Zinkoxidschichten, die aus unterschiedlich stark konzentrierten Zn(acac) ₂ -Lösungen auf ITO appliziert wurden.	72
7.2	REM-Aufnahme einer Zn(acac) ₂ -basierten ZnO-Schicht auf einer PCDTBT:PC ₇₁ BM- <i>bulk-heterojunction</i>	72
7.3	AFM-Aufnahmen von Zn(acac) ₂ basiertem ZnO auf ITO und PCDTBT:PC ₇₁ BM.	73
7.4	Schematischer Aufbau der invertierten Solarzellen mit Zn(acac) ₂ basierter ZnO-Elektronentransportschicht und PEDOT:PSS- oder MoO ₃ -Lochtransportschicht.	73
7.5	<i>jU</i> -Kennlinien invertierter P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit PEDOT:PSS- beziehungsweise MoO ₃ -Lochtransportschicht.	74
7.6	<i>jU</i> -Kennlinien invertierter PCDTBT:PC ₇₁ BM- und Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Solarzellen (1:4 bzw. 1:1,5) mit ZnO- und MoO ₃ -Ladungsträgertransportschichten.	75
7.7	Architektur der modellierten regulären Tandemsolarzelle mit ZnO-Elektronen- und MoO ₃ -Lochtransportschicht.	76
7.8	Isolinie einer modellierten regulären Tandemsolarzelle mit zwei PCDTBT:PC ₇₁ BM-Absorberschichten.	77
7.9	Querschnitt durch eine reguläre Tandemsolarzelle.	77
7.10	<i>jU</i> -Kennlinien von PCDTBT:PC ₇₁ BM-Tandemsolarzellen.	78
7.11	Energieniveaus und Anordnung der verschiedenen halbleitenden Materialien einer regulären Tandemsolarzelle.	79
7.12	Architektur der modellierten invertierten Tandemsolarzelle mit ZnO-Elektronen- und MoO ₃ -Lochtransportschicht.	80
7.13	Isolinie einer modellierten invertierten Tandemsolarzelle mit zwei PCDTBT:PC ₇₁ BM-Absorberschichten.	80

7.14	Querschnitt durch eine invertierte Tandemsolarzelle.	81
7.15	jU -Kennlinien von invertierten PCDTBT:PC ₇₁ BM-Einzel- und Tandemsolarzellen.	82
8.1	Schematischer Aufbau invertierter Solarzellen mit keilförmiger Absorberschicht.	84
8.2	Messung der Kurzschlussstromdichte keilförmiger Solarzellen in Abhängigkeit der Absorberschichtdicke.	85
8.3	Schichtfolge der invertierten Einzelsolarzellen mit keilförmiger P3HT:IC ₆₀ BA- oder PSBTBT:PC ₇₁ BM- <i>bulk-heterojunction</i>	85
8.4	Kurzschlussstromdichte invertierter P3HT:IC ₆₀ BA-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der Absorberschicht im Vergleich mit der berechneten Rate n_0 der in der <i>bulk-heterojunction</i> absorbierten Photonen.	86
8.5	Kurzschlussstromdichte invertierter PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen in Abhängigkeit der Dicke der Absorberschicht im Vergleich mit der berechneten Rate n_0 der in der <i>bulk-heterojunction</i> absorbierten Photonen.	87
8.6	Schematischer Aufbau der invertierten P3HT:IC ₆₀ BA / PSBTBT:PC ₇₁ BM-Tandemsolarzellen.	88
8.7	Kurzschlussstromdichte invertierter P3HT:IC ₆₀ BA / PSBTBT:PC ₇₁ BM-Tandemsolarzellen in Abhängigkeit der Dicke der ITO-nahen P3HT:IC ₆₀ BA-Absorberschicht.	89
8.8	jU -Kennlinien einer stromangepassten P3HT:IC ₆₀ BA (215 nm) / PSBTBT:PC ₇₁ BM (72 nm)-Tandemsolarzelle sowie der zugehörigen Einzelsolarzellen als Referenz.	90
8.9	Externe Quanteneffizienz der Teilsolarzellen einer P3HT:IC ₆₀ BA / PSBTBT:PC ₇₁ BM-Tandemsolarzelle, sowie der zugehörigen Einzelsolarzellen.	91
8.10	Schematischer Aufbau regulärer und invertierter Tandemsolarzellen mit keilförmiger ITO-naher PCDTBT:PC ₇₁ BM-Teilsolarzelle.	92
8.11	Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit der Schichtdicke der vorderen (ITO-nahen) PCDTBT:PC ₇₁ BM-Teilsolarzelle.	92

Tabellenverzeichnis

3.1	Energieniveaus, Feldeffekttransistor-Mobilität und Bandlücke der lichtabsorbierenden Polymere.	24
4.1	Kenngößen unterschiedlicher PSBTBT-basierter <i>bulk-heterojunction</i> -Solarzellen in regulärer Bauweise.	36
4.2	Temperaturstabilität von PCDTBT:PC ₇₁ BM-Solarzellen unter Stickstoffatmosphäre und Luft.	42
4.3	Eigenschaften BDT-basierter Copolymere: Molekulargewicht, HOMO/LUMO-Niveaus und Feldeffekttransistor Mobilität.	43
5.1	Kenngößen von PSBTBT:PC ₇₁ BM-basierten <i>bulk-heterojunction</i> -Solarzellen in regulärer Bauweise.	56
5.2	Farbkoordinaten, Farbtemperatur und Farbwiedergabeindex des durch eine semi-transparente PSBTBT:PC ₇₁ BM-Solarzelle transmittierten Lichtes.	58
6.1	Kenngößen regulärer P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit kathodenseitiger IZO-Transportschicht.	64
6.2	Kenngößen verschiedener P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit und ohne nanopartikuläre IZO-Transportschicht.	70
7.1	Kenngößen invertierter P3HT:PC ₆₁ BM-Solarzellen mit PEDOT:PSS- oder MoO ₃ -Lochtransportschicht.	74
7.2	Kenngößen invertierter PCDTBT:PC ₇₁ BM- und Merck BDT-3:PC ₇₁ BM-Solarzellen (1:4 bzw. 1:1,5) mit ZnO und MoO ₃ Ladungsträgertransportschichten.	75
7.3	Kenngößen regulärer PCDTBT:PC ₇₁ BM-Einzel- und Tandemsolarzellen.	79
7.4	Kenngößen invertierter PCDTBT:PC ₇₁ BM-Einzel- und Tandemsolarzellen.	82
8.1	Kenngößen invertierter P3HT:IC ₆₀ BA / PSBTBT:PC ₇₁ BM-Einzel- und Tandemsolarzellen.	89

Literaturverzeichnis

- [1] Gaëtan Masson, Marie Latour, and Daniele Biancardi. Global market outlook for photovoltaics until 2016. Technical report, European Photovoltaic Industry Association, May 2012.
- [2] Gaëtan Masson, Marie Latour, Manoël Rekinge, Ioannis-Thomas Theologitis, and Myrto Papoutsis. Global Market Outlook for Photovoltaics 2013-2017. Technical report, European Photovoltaic Industry Association, June 2013.
- [3] Shyam Mehta. PV Module Consolidation in 2013-2014: What to Expect. online, October 18 2012.
- [4] <http://www.pvexchange.com>. PV Preisindex. Online, September 2013.
- [5] Robert Bosch GmbH. Bosch beendet Aktivität im Bereich Photovoltaik. Press release, March 2013.
- [6] Suntech Power Holdings Co., Ltd. Suntech Power Holdings Co., Ltd. announces petition of insolvency and restructuring of its chinese subsidiary Wuxi Suntech Power Co., Ltd. Press Release, March 2013.
- [7] National Renewable Energy Laboratory. Best research-cell efficiencies. Online, March 2013.
- [8] Roar Søndergaard, Markus Hösel, Dechan Angmo, Thue T. Larsen-Olsen, and Frederik C. Krebs. Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells. *Materials Today*, 15:36–49, 2012.
- [9] M.C. Scharber, D. Mühlbacher, M. Koppe, P. Denk, C. Waldauf, A.J. Heeger, and C.J. Brabec. Design rules for donors in Bulk-Heterojunction solar cells - towards 10% Energy-Conversion efficiency. *Advanced Materials*, 18(6):789–794, 2006.
- [10] G. Dennler, M. C. Scharber, T. Ameri, P. Denk, K. Forberich, C. Waldauf, and C. J. Brabec. Design rules for donors in bulk-heterojunction tandem solar cells-towards 15% energy-conversion efficiency. *Advanced Materials*, 20(3):579–583, 2008.
- [11] Heliatek GmbH. Neuer Weltrekord für organische Solarzellen: Heliatek behauptet sich mit 12% Zelleffizienz als Technologieführer. Press release, Januar 2013.
- [12] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)_x. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 0:578–580, 1977.
- [13] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1098–1101, 1977.
- [14] Alan J. Heeger. Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Rev. Mod. Phys.*, 73:681–700, 2001.

- [15] Alfons Hädener and Heinz Kaufmann. *Grundlagen der organischen Chemie*. Birkhäuser, Basel, 11., überarb. und erw. Aufl. edition, 2006.
- [16] William R. Salaneck, Sven Stafström, and Jean-Luc Brédas. *Conjugated polymer surfaces and interfaces : electronic and chemical structure of interfaces for polymer light emitting devices*. Cambridge University Press, Cambridge, 1. paperback edition, 2003.
- [17] H. Meier, U. Stalmach, and H. Kolshorn. Effective conjugation length and uv/vis spectra of oligomers. *Acta Polymerica*, 48(9):379–384, 1997.
- [18] Ayyappanpillai Ajayaghosh. Donor-acceptor type low band gap polymers: polysquaraines and related systems. *Chem. Soc. Rev.*, 32:181–191, 2003.
- [19] U. Salzner, J.B. Lagowski, P.G. Pickup, and R.A. Poirier. Comparison of geometries and electronic structures of polyacetylene, polyborole, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, polythiophene, polyselenophene and polytellurophene. *Synthetic Metals*, 96(3):177–189, 1998.
- [20] Hubertus Antonius Maria van Mullekom. *The chemistry of high and low band gap π -conjugated polymers*. PhD thesis, Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [21] V. D. Mihailetchi, L. J. A. Koster, J. C. Hummelen, and P. W. M. Blom. Photocurrent generation in polymer-fullerene bulk heterojunctions. *Physical Review Letters*, 93:216601, 2004.
- [22] S. F. Alvarado, P. F. Seidler, D. G. Lidzey, and D. D. C. Bradley. Direct determination of the exciton binding energy of conjugated polymers using a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 81:1082–1085, 1998.
- [23] M. Knupfer. Exciton binding energies in organic semiconductors. *Applied Physics A*, 77(5):623–626, 2003.
- [24] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Applied Physics Letters*, 48(2):183–185, 1986.
- [25] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.
- [26] F. Padinger, R.S. Rittberger, and N.S. Sariciftci. Effects of postproduction treatment on plastic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 13(1):85–88, 2003.
- [27] G. Li, Y. Yao, H. Yang, V. Shrotriya, G. Yang, and Y. Yang. “Solvent annealing“ effect in polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and methanofullerenes. *Advanced Functional Materials*, 17(10):1636–1644, 2007.
- [28] J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan. Efficiency enhancement in low-bandgap polymer solar cells by processing with alkane dithiols. *Nat Mater*, 6(7):497–500, 2007.

- [29] Carsten Deibel, Thomas Strobel, and Vladimir Dyakonov. Role of the charge transfer state in organic donor-acceptor solar cells. *Advanced Materials*, 22(37):4097–4111, 2010.
- [30] Heraeus Precious Metals. CleviosTMP VP AI 4083 product information. Online, April 2013.
- [31] Abay Gadisa, Mattias Svensson, Mats R. Andersson, and Olle Inganas. Correlation between oxidation potential and open-circuit voltage of composite solar cells based on blends of polythiophenes/fullerene derivative. *Applied Physics Letters*, 84(9):1609–1611, 2004.
- [32] Koen Vandewal, Kristofer Tvingstedt, Abay Gadisa, Olle Inganas, and Jean V. Manca. On the origin of the open-circuit voltage of polymer-fullerene solar cells. *Nat Mater*, 8(11):904–909, 2009.
- [33] Hans-Günther Wagemann. *Photovoltaik : Solarstrahlung und Halbleitereigenschaften, Solarzellenkonzepte und Aufgaben*. SpringerLink : Bücher. Vieweg+Teubner, Wiesbaden, 2., überarbeitete Auflage edition, 2010.
- [34] Peter Würfel. *Physics of solar cells : from basic principles to advanced concepts*. Physics textbook. Wiley-VCH, Weinheim, 2., updat. and expanded ed. edition, 2009.
- [35] Markus Schröder. Unveröffentlichte Daten. Karlsruher Institut für Technologie, Lichttechnisches Institut, 2011.
- [36] William Shockley and Hans J. Queisser. Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3):510–519, 1961.
- [37] Ta-Ya Chu, Salima Alem, Pierre G. Verly, Salem Wakim, Jianping Lu, Ye Tao, Serge Beaupre, Mario Leclerc, Francis Belanger, Denis Desilets, Sheila Rodman, David Waller, and Russell Gaudiana. Highly efficient polycarbazole-based organic photovoltaic devices. *Applied Physics Letters*, 95(6):063304, 2009.
- [38] L. J. A. Koster, V. D. Mihailetschi, and P. W. M. Blom. Bimolecular recombination in polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 88(5):052104, 2006.
- [39] M.M. Mandoc, W. Veurman, L.J.A. Koster, B. de Boer, and P.W.M. Blom. Origin of the reduced fill factor and photocurrent in mdmo-ppv:pcnepv all-polymer solar cells. *Advanced Functional Materials*, 17(13):2167–2173, 2007.
- [40] Boyuan Qi and Jizheng Wang. Fill factor in organic solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:8972–8982, 2013.
- [41] Robert F. Service. Outlook brightens for plastic solar cells. *Science*, 332(6027):293, 2011.
- [42] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa, Wilhelm Warta, and Ewan D. Dunlop. Solar cell efficiency tables (version 39). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(1):12–20, 2012.
- [43] Mitsubishi Chemical Holdings Corporation. Kaiteki report 2012. Online, September 2012.
- [44] Martin A. Green. *Third generation photovoltaics : advanced solar energy conversion*. Springer series in photonics. Springer, Berlin, 2006.

- [45] T.P. Pearsall. $\text{Ga}_{0.47}\text{In}_{0.53}\text{As}$: A ternary semiconductor for photodetector applications. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 16(7):709–720, 1980.
- [46] J. Drechsel, B. Mannig, F. Kozlowski, M. Pfeiffer, K. Leo, and H. Hoppe. Efficient organic solar cells based on a double p-i-n architecture using doped wide-gap transport layers. *Applied Physics Letters*, 86(24):244102, 2005.
- [47] D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans. Organic tandem solar cells with complementary absorbing layers and a high open-circuit voltage. *Applied Physics Letters*, 97(3):033301, 2010.
- [48] Moritz Riede, Christian Urich, Johannes Widmer, Ronny Timmreck, David Wynands, Gregor Schwartz, Wolf-Michael Gnehr, Dirk Hildebrandt, Andre Weiss, Jaehyung Hwang, Sundarraj Sudharka, Peter Erk, Martin Pfeiffer, and Karl Leo. Efficient organic tandem solar cells based on small molecules. *Advanced Functional Materials*, 21:3019–3028, 2011.
- [49] Alexander Colsmann, Johannes Junge, Christian Kayser, and Uli Lemmer. Organic tandem solar cells comprising polymer and small-molecule subcells. *Applied Physics Letters*, 89(20):203506, 2006.
- [50] Feng Liu and Jean-Michel Nunzi. Air stable hybrid inverted tandem solar cell design. *Applied Physics Letters*, 99(6):063301, 2011.
- [51] Roberto Tagliaferro, Desiree Gentilini, Simone Mastroianni, Andrea Zampetti, Alessio Gagliardi, Thomas M. Brown, Andrea Reale, and Aldo Di Carlo. Integrated tandem dye solar cells. *RSC Advances*, page Advance Article, 2013.
- [52] Jan Gilot, Martijn M. Wienk, and Rene A. J. Janssen. Double and triple junction polymer solar cells processed from solution. *Applied Physics Letters*, 90(14):143512–3, 2007.
- [53] Jin Young Kim, Kwanghee Lee, Nelson E. Coates, Daniel Moses, Thuc-Quyen Nguyen, Mark Dante, and Alan J. Heeger. Efficient tandem polymer solar cells fabricated by All-Solution processing. *Science*, 317(5835):222–225, 2007.
- [54] D.J.D. Moet, P. de Bruyn, J.D. Kotlarski, and P.W.M. Blom. Enhanced efficiency in double junction polymer:fullerene solar cells. *Organic Electronics*, 11:1821–1827, 2010.
- [55] Jan Gilot, Martijn M. Wienk, and Rene A. J. Janssen. Optimizing polymer tandem solar cells. *Advanced Materials*, 22(8):E67–E71, 2010.
- [56] Cheng-Hsuan Chou, Wei Lek Kwan, Ziruo Hong, Li-Min Chen, and Yang Yang. A metal-oxide interconnection layer for polymer tandem solar cells with an inverted architecture. *Advanced Materials*, 23(10):1282–1286, 2011.
- [57] Jun Yang, Rui Zhu, Ziruo Hong, Youjun He, Ankit Kumar, Yongfang Li, and Yang Yang. A robust inter-connecting layer for achieving high performance tandem polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(30):3465–3470, 2011.
- [58] Letian Dou, Jingbi You, Jun Yang, Chun-Chao Chen, Youjun He, Seiichiro Murase, Tom Moriarty, Keith Emery, Gang Li, and Yang Yang. Tandem polymer solar cells featuring a spectrally matched low-bandgap polymer. *Nat Photon*, 6:180–185, 2012.

- [59] Yinhua Zhou, Canek Fuentes-Hernandez, Jae Won Shim, Talha M. Khan, and Bernard Kippelen. High performance polymeric charge recombination layer for organic tandem solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 5:9827–9832, 2012.
- [60] Weiwei Li, Alice Furlan, Koen H. Hendriks, Martijn M. Wienk, and René A. J. Janssen. Efficient tandem and triple-junction polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 135(0):5529–5532, 2013.
- [61] Jingbi You, Letian Dou, Ken Yoshimura, Takehito Kato, Kenichiro Ohya, Tom Moriarty, Keith Emery, Chun-Chao Chen, Jing Gao, Gang Li, and Yang Yang. A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency. *Nat Communications*, 4:1446, 2013.
- [62] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang. Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 68(19):2699–2701, 1996.
- [63] F. Nuesch, L. J. Rothberg, E. W. Forsythe, Quoc Toan Le, and Yongli Gao. A photoelectron spectroscopy study on the indium tin oxide treatment by acids and bases. *Applied Physics Letters*, 74(6):880–882, 1999.
- [64] Keiichi Furukawa, Yoshihisa Terasaka, Hideaki Ueda, and Michio Matsumura. Effect of a plasma treatment of ITO on the performance of organic electroluminescent devices. *Synthetic Metals*, 91(1-3):99–101, 1997. International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomena.
- [65] J.S. Kim, B. Lägél, E. Moons, N. Johansson, I.D. Baikie, W.R. Salaneck, R.H. Friend, and F. Cacialli. Kelvin probe and ultraviolet photoemission measurements of indium tin oxide work function: a comparison. *Synthetic Metals*, 111-112(0):311–314, 2000.
- [66] H. Y. Yu, X. D. Feng, D. Grozea, Z. H. Lu, R. N. S. Sodhi, A-M. Hor, and H. Aziz. Surface electronic structure of plasma-treated indium tin oxides. *Applied Physics Letters*, 78(17):2595–2597, 2001.
- [67] Alexander Colsmann, Florian Stenzel, Gerhard Balthasar, Hung Do, and Uli Lemmer. Plasma patterning of poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) anodes for efficient polymer solar cells. *Thin Solid Films*, 517(5):1750–1752, 2009.
- [68] Hung Do, Manuel Reinhard, Henry Vogeler, Andreas Puetz, Michael F.G. Klein, Wilhelm Schabel, Alexander Colsmann, and Uli Lemmer. Polymeric anodes from poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for 3.5% efficient organic solar cells. *Thin Solid Films*, 517(20):5900–5902, 2009.
- [69] Felix Nickel, Andreas Puetz, Manuel Reinhard, Hung Do, Christian Kayser, Alexander Colsmann, and Uli Lemmer. Cathodes comprising highly conductive poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(styrenesulfonate) for semi-transparent polymer solar cells. *Organic Electronics*, 11(4):535–538, 2010.
- [70] A. Elschner, S. Kirchmeyer, W. Lovenich, U. Merker, and K. Reuter. *PEDOT: Principles and Applications of an Intrinsically Conductive Polymer*. Taylor & Francis, 2010.

- [71] Han You, Yanfeng Dai, Zhiqiang Zhang, and Dongge Ma. Improved performances of organic light-emitting diodes with metal oxide as anode buffer. *Journal of Applied Physics*, 101(2):026105, 2007.
- [72] Toshinori Matsushima, Guang-He Jin, and Hideyuki Murata. Marked improvement in electroluminescence characteristics of organic light-emitting diodes using an ultrathin hole-injection layer of molybdenum oxide. *Journal of Applied Physics*, 104(5):054501, 2008.
- [73] Sami Hamwi, Jens Meyer, Michael Kröger, Thomas Winkler, Marco Witte, Thomas Riedl, Antoine Kahn, and Wolfgang Kowalsky. The role of transition metal oxides in charge-generation layers for stacked organic light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, 20(11):1762–1766, 2010.
- [74] Vishal Shrotriya, Gang Li, Yan Yao, Chih-Wei Chu, and Yang Yang. Transition metal oxides as the buffer layer for polymer photovoltaic cells. *Applied Physics Letters*, 88(7):073508, 2006.
- [75] A. K. K. Kyaw, X. W. Sun, C. Y. Jiang, G. Q. Lo, D. W. Zhao, and D. L. Kwong. An inverted organic solar cell employing a sol-gel derived zno electron selective layer and thermal evaporated moo₃ hole selective layer. *Applied Physics Letters*, 93(22):221107, 2008.
- [76] D.W. Zhao, L. Ke, Y. Li, S.T. Tan, A.K.K. Kyaw, H.V. Demir, X.W. Sun, D.L. Carroll, G.Q. Lo, and D.L. Kwong. Optimization of inverted tandem organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:921–926, 2011.
- [77] Andreas Puetz, Florian Steiner, Jan Mescher, Manuel Reinhard, Nico Christ, Dimitar Kutsarov, Heinz Kalt, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Solution processable, precursor based zinc oxide buffer layers for 4.5% efficient organic tandem solar cells. *Organic Electronics*, 13(11):2696–2701, 2012.
- [78] Michael Kröger, Sami Hamwi, Jens Meyer, Thomas Riedl, Wolfgang Kowalsky, and Antoine Kahn. P-type doping of organic wide band gap materials by transition metal oxides: A case-study on molybdenum trioxide. *Organic Electronics*, 10(5):932–938, 2009.
- [79] Jens Meyer, Sami Hamwi, Michael Kröger, Wolfgang Kowalsky, Thomas Riedl, and Antoine Kahn. Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications. *Advanced Materials*, 24(40):5408–5427, 2012.
- [80] Jonas Urs Conradt. *Zinkoxid-Nanostrukturen für optoelektronische Anwendungen*. PhD thesis, Karlsruher Institut für Technologie, 2012.
- [81] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, Hong Ma, and Alex K.-Y. Jen. High performance ambient processed inverted polymer solar cells through interfacial modification with a fullerene self-assembled monolayer. *Applied Physics Letters*, 93(23):233304, 2008.
- [82] Hin-Lap Yip, Steven K. Hau, Nam Seob Baek, and Alex K.-Y. Jen. Self-assembled monolayer modified zno/metal bilayer cathodes for polymer/fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 92(19):193313, 2008.
- [83] P. de Bruyn, D.J.D. Moet, and P.W.M. Blom. A facile route to inverted polymer solar cells using a precursor based zinc oxide electron transport layer. *Organic Electronics*, 11(8):1419–1422, 2010.

- [84] Henning Sirringhaus, Nir Tessler, and Richard H. Friend. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, 280(5370):1741–1744, 1998.
- [85] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc. A Low-Bandgap Poly(2,7-Carbazole) derivative for use in High-Performance solar cells. *Advanced Materials*, 19(17):2295–2300, 2007.
- [86] Ta-Ya Chu, Salima Alem, Sai-Wing Tsang, Shing-Chi Tse, Salem Wakim, Jianping Lu, Gilles Dennler, David Waller, Russell Gaudiana, and Ye Tao. Morphology control in polycarbazole based bulk heterojunction solar cells and its impact on device performance. *Applied Physics Letters*, 98(25):253301, 2011.
- [87] Jianhui Hou, Hsiang-Yu Chen, Shaoqing Zhang, Gang Li, and Yang Yang. Synthesis, characterization, and photovoltaic properties of a low band gap polymer based on Silole-Containing polythiophenes and 2,1,3-Benzothiadiazole. *Journal of the American Chemical Society*, 130(48):16144–16145, 2008.
- [88] Minh Trung Dang, Lionel Hirsch, and Guillaume Wantz. P3HT:PCBM, Best Seller in Polymer Photovoltaic Research. *Advanced Materials*, 23(31):3597–3602, 2011.
- [89] R.J. Kline, M.D. McGehee, E.N. Kadnikova, J. Liu, and J.M.J. Fréchet. Controlling the field-effect mobility of regioregular polythiophene by changing the molecular weight. *Advanced Materials*, 15(18):1519–1522, 2003.
- [90] Gang Li, Vishal Shrotriya, Jinsong Huang, Yan Yao, Tom Moriarty, Keith Emery, and Yang Yang. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nat Mater*, 4(11):864–868, 2005.
- [91] Gang Li, Vishal Shrotriya, Yan Yao, and Yang Yang. Investigation of annealing effects and film thickness dependence of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene). *Journal of Applied Physics*, 98(4):043704, 2005.
- [92] Youngkyoo Kim, Stelios A. Choulis, Jenny Nelson, Donal D. C. Bradley, Steffan Cook, and James R. Durrant. Device annealing effect in organic solar cells with blends of regioregular poly(3-hexylthiophene) and soluble fullerene. *Applied Physics Letters*, 86(6):063502, 2005.
- [93] G. Zhao, Y. He, and Y. Li. 6.5% efficiency of polymer solar cells based on poly(3-hexylthiophene) and Indene-C₆₀ bisadduct by device optimization. *Advanced Materials*, 22:4355–4358, 2010.
- [94] Sung Heum Park, Anshuman Roy, Serge Beaupre, Shinuk Cho, Nelson Coates, Ji Sun Moon, Daniel Moses, Mario Leclerc, Kwanghee Lee, and Alan J. Heeger. Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%. *Nature Photonics*, 3(5):297–302, 2009.
- [95] Yanming Sun, Christopher J. Takacs, Sarah R. Cowan, Jung Hwa Seo, Xiong Gong, Anshuman Roy, and Alan J. Heeger. Efficient, Air-Stable Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells Using MoO_x as the Anode Interfacial Layer. *Advanced Materials*, 23:2226–2230, 2011.
- [96] Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, Amy E. Hayden, Hoichang Yang, K. N. Houk, and Yang Yang. Silicon atom substitution enhances interchain packing in a Thiophene-Based polymer system. *Advanced Materials*, 22(3):371–375, 2010.

- [97] Haiyun Lu, Bulent Akgun, and Thomas P. Russell. Morphological characterization of a low-bandgap crystalline polymer:pcbm bulk heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 1(5):870–878, 2011.
- [98] Benjamin Schmidt-Hansberg, Michael F. G. Klein, Monamie Sanyal, Felix Buss, Gustavo Q. G. de Medeiros, Carmen Munuera, Alexei Vorobiev, Alexander Colsmann, Philip Scharfer, Uli Lemmer, Esther Barrena, and Wilhelm Schabel. Structure formation in low-bandgap polymer:fullerene solar cell blends in the course of solvent evaporation. *Macromolecules*, 45(19):7948–7955, 2012.
- [99] Jun Yang, Jingbi You, Chun-Chao Chen, Wan-Ching Hsu, Hai-ren Tan, Xing Wang Zhang, Ziruo Hong, and Yang Yang. Plasmonic polymer tandem solar cell. *ACS Nano*, 5(8):6210–6217, 2011.
- [100] Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Wiljan J. H. Verhees, Joop Knol, Jan C. Hummelen, Paul A. van Hal, and René A. J. Janssen. Efficient methano[70]fullerene/mdmo-ppv bulk heterojunction photovoltaic cells. *Angewandte Chemie*, 115(29):3493–3497, 2003.
- [101] Youjun He, Hsiang-Yu Chen, Jianhui Hou, and Yongfang Li. Indene-C₆₀ Bisadduct: A New Acceptor for High-Performance Polymer Solar Cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4):1377–1382, 2010.
- [102] Herbert B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48(11):4729–4733, 1977.
- [103] Byoungchoo Park and Mi-young Han. Organic light-emitting devices fabricated using a premetered coating process. *Opt. Express*, 17(24):21362–21369, 2009.
- [104] Byoungchoo Park and Mi-young Han. Photovoltaic characteristics of polymer solar cells fabricated by pre-metered coating process. *Opt. Express*, 17(16):13830–13840, 2009.
- [105] Felix Nickel, Christian Sprau, Michael F.G. Klein, Panagiota Kapetana, Nico Christ, Xin Liu, Soenke Klinkhammer, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Spatial mapping of photocurrents in organic solar cells comprising wedge-shaped absorber layers for an efficient material screening. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 104(0):18–22, 2012.
- [106] Chun Ge, Meng Lu, Xun Jian, Yafang Tan, and Brian T. Cunningham. Large-area organic distributed feedback laser fabricated by nanoreplica molding and horizontal dipping. *Opt. Express*, 18(12):12980–12991, 2010.
- [107] Xin Liu. Solution processing and characterization of organic dfb lasers. Master’s thesis, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), 2011.
- [108] V. Shrotriya, G. Li, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, and Y. Yang. Accurate measurement and characterization of organic solar cells. *Advanced Functional Materials*, 16(15):2016–2023, 2006.
- [109] Greg P. Smestad, Frederik C. Krebs, Carl M. Lampert, Claes G. Granqvist, K.L. Chopra, Xavier Mathew, and Hideyuki Takakura. Reporting solar cell efficiencies in solar energy materials and solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(4):371–373, 2008.

- [110] Johannes Dréwniok. Optoelektrische Charakterisierung von organischen Solarzellen. Studienarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, März 2010.
- [111] Markus Schröder. Quanteneffizienzmessungen an organischen Solarzellen. Studienarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, April 2011.
- [112] Jan Gilot, Martijn M. Wienk, and René A. J. Janssen. Measuring the external quantum efficiency of two-terminal polymer tandem solar cells. *Advanced Functional Materials*, 20(22):3904–3911, 2010.
- [113] Felix Nickel. Optimierung funktionaler Schichten in druckbaren organischen Tandemsolarzellen. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, November 2010.
- [114] Salem Wakim, Serge Beaupre, Nicolas Blouin, Badrou-Reda Aich, Sheila Rodman, Russell Gaudiana, Ye Tao, and Mario Leclerc. Highly efficient organic solar cells based on a poly(2,7-carbazole) derivative. *Journal of Materials Chemistry*, 19(30):5351–5358, 2009.
- [115] Gon Namkoong, Jaemin Kong, Matthew Samson, In-Wook Hwang, and Kwanghee Lee. Active layer thickness effect on the recombination process of PCDTBT:PC₇₁BM organic solar cells. *Organic Electronics*, 14(1):74–79, 2013.
- [116] Shinuk Cho, Jung Hwa Seo, Sung Heum Park, Serge Beaupré, Mario Leclerc, and Alan J. Heeger. A thermally stable semiconducting polymer. *Advanced Materials*, 22(11):1253–1257, 2010.
- [117] Samuel C. Price, Andrew C. Stuart, Liqiang Yang, Huaxing Zhou, and Wei You. Fluorine substituted conjugated polymer of medium band gap yields 7% efficiency in polymer-fullerene solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 133(12):4625–4631, 2011.
- [118] Jianhui Hou, Hsiang-Yu Chen, Shaoqing Zhang, Ruby I. Chen, Yang Yang, Yue Wu, and Gang Li. Synthesis of a low band gap polymer and its application in highly efficient polymer solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(43):15586–15587, 2009.
- [119] Claudia Piliego, Thomas W. Holcombe, Jessica D. Douglas, Claire H. Woo, Pierre M. Beaujuge, and Jean M. J. Fréchet. Synthetic control of structural order in n-alkylthieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione-based polymers for efficient solar cells. *Journal of the American Chemical Society*, 132(22):7595–7597, 2010.
- [120] Yongye Liang, Zheng Xu, Jiangbin Xia, Szu-Ting Tsai, Yue Wu, Gang Li, Claire Ray, and Luping Yu. For the bright future - bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%. *Advanced Materials*, 22(20):E135–E138, 2010.
- [121] Wanyi Nie, Christopher M. MacNeill, Yuan Li, Ronald E. Nofle, David L. Carroll, and Robert C. Coffin. A soluble high molecular weight copolymer of benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene and benzoxadiazole for efficient organic photovoltaics. *Macromolecular Rapid Communications*, 32(15):1163–1168, 2011.
- [122] Huaxing Zhou, Liqiang Yang, Andrew C. Stuart, Samuel C. Price, Shubin Liu, and Wei You. Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency. *Angewandte Chemie*, 123(13):3051–3054, 2011.

- [123] Zhicai He, Chengmei Zhong, Xun Huang, Wai-Yeung Wong, Hongbin Wu, Liwei Chen, Shijian Su, and Yong Cao. Simultaneous enhancement of open-circuit voltage, short-circuit current density, and fill factor in polymer solar cells. *Advanced Materials*, 23(40):4636–4643, 2011.
- [124] Zhicai He, Chengmei Zhong, Shijian Su, Miao Xu, Hongbin Wu, and Yong Cao. Enhanced power-conversion efficiency in polymer solar cells using an inverted device structure. *Nat Photon*, 6(9):593–597, 2012.
- [125] Xiaoni Yang, Joachim Loos, Sjoerd C. Veenstra, Wiljan J. H. Verhees, Martijn M. Wienk, Jan M. Kroon, Matthias A. J. Michels, and René A. J. Janssen. Nanoscale morphology of high-performance polymer solar cells. *Nano Letters*, 5(4):579–583, 2005.
- [126] P. Vanlaeke, A. Swinnen, I. Haeldermans, G. Vanhoyland, T. Aernouts, D. Cheyngs, C. Deibel, J. D’Haen, P. Heremans, J. Poortmans, and J.V. Manca. P3HT/PCBM bulk heterojunction solar cells: Relation between morphology and electro-optical characteristics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(14):2150–2158, 2006.
- [127] Felix Nickel. Semitransparente organische Solarzellen mit PEDOT:PSS-Kathode. Studienarbeit, Lichttechnisches Institut, Universität Karlsruhe (TH), Februar 2009.
- [128] Alexander Colsmann, Andreas Puetz, Andreas Bauer, Jonas Hanisch, Erik Ahlswede, and Uli Lemmer. Efficient semi-transparent organic solar cells with good transparency color perception and rendering properties. *Advanced Energy Materials*, 1(4):599–603, 2011.
- [129] Tobias Bocksrocker, Jörg Hoffmann, Carsten Eschenbaum, Andreas Pargner, Jan Preinfalk, Florian Maier-Flaig, and Uli Lemmer. Micro-spherically textured organic light emitting diodes: A simple way towards highly increased light extraction. *Organic Electronics*, 14(1):396–401, 2013.
- [130] Yulia Galagan, Jan-Eric J.M. Rubingh, Ronn Andriessen, Chia-Chen Fan, Paul W.M. Blom, Sjoerd C. Veenstra, and Jan M. Kroon. ITO-free flexible organic solar cells with printed current collecting grids. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95:1339–1343, 2011.
- [131] Chung-Ki Cho, Woo-Jin Hwang, Kyoungtae Eun, Sung-Hoon Choa, Seok-In Na, and Han-Ki Kim. Mechanical flexibility of transparent pedot:pss electrodes prepared by gravure printing for flexible organic solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(12):3269–3275, 2011.
- [132] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chemical Reviews*, 107(4):1233–1271, 2007.
- [133] A. G. Werner, F. Li, K. Harada, M. Pfeiffer, T. Fritz, and K. Leo. Pyronin b as a donor for n-type doping of organic thin films. *Applied Physics Letters*, 82(25):4495–4497, 2003.
- [134] Joon Hak Oh, Peng Wei, and Zhenan Bao. Molecular n-type doping for air-stable electron transport in vacuum-processed n-channel organic transistors. *Applied Physics Letters*, 97(24):243305, 2010.
- [135] G. Parthasarathy, C. Shen, A. Kahn, and S. R. Forrest. Lithium doping of semiconducting organic charge transport materials. *Journal of Applied Physics*, 89(9):4986–4992, 2001.

- [136] Y. Cai, H. X. Wei, J. Li, Q. Y. Bao, X. Zhao, S. T. Lee, Y. Q. Li, and J. X. Tang. Mechanism of Cs_2CO_3 as an n-type dopant in organic electron-transport film. *Applied Physics Letters*, 98(11):113304, 2011.
- [137] Thorwald Andersson and C. G. Granqvist. Morphology and size distributions of islands in discontinuous films. *Journal of Applied Physics*, 48(4):1673–1679, 1977.
- [138] Martin S. Kunz, Kenneth R. Shull, and Andrew J. Kellock. Morphologies of discontinuous gold films on amorphous polymer substrates. *Journal of Applied Physics*, 72(9):4458–4460, 1992.
- [139] Gilles Dennler, Hans-Jurgen Prall, Robert Koeppe, Martin Egginger, Robert Autengruber, and Niyazi Serdar Sariciftci. Enhanced spectral coverage in tandem organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 89(7):073502, 2006.
- [140] Erik Ahlswede, Jonas Hanisch, and Michael Powalla. Influence of cathode sputter deposition on organic solar cells. *Applied Physics Letters*, 90(6):063513, 2007.
- [141] J. Hanisch, E. Ahlswede, and M. Powalla. Contacts for semitransparent organic solar cells. *The European Physical Journal - Applied Physics*, 37:261–264, 2007.
- [142] Commission Internationale de l’Eclairage International. Method of measuring and specifying colour rendering properties of light source, 1995.
- [143] OSRAM GmbH. Produktdatenblatt Powerstar HQI-R: Metallhalogenidlampen mit Quarztechnologie für geschlossene Leuchten. Online, Juni 2013.
- [144] Jens Czolk, Andreas Pütz, Henry Vogeler, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Chancen der Energiewende : Wissenschaftliche Beiträge des KIT zur 1. Jahrestagung des KIT-Zentrums Energie, 19.06.2012. Technical report, Zentrum Energie Karlsruhe, Karlsruhe, 2013.
- [145] Jens Czolk, Andreas Puetz, Dimitar Kutsarov, Manuel Reinhard, Uli Lemmer, and Alexander Colsmann. Inverted semi-transparent polymer solar cells with transparency color rendering indices approaching 100. *Advanced Energy Materials*, 3(3):386–390, 2013.
- [146] Tobias Stubhan. Effiziente Rekombinationszonen für druckbare Tandemsolarzellen. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, März 2010.
- [147] Alexander Schienle. Dotierte Zinkoxid-Nanopartikel für organische Solarzellen. Bachelorarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, September 2010.
- [148] Andreas Puetz, Tobias Stubhan, Manuel Reinhard, Oliver Loesch, Elin Hammarberg, Silke Wolf, Claus Feldmann, Heinz Kalt, Alexander Colsmann, and Uli Lemmer. Organic solar cells incorporating buffer layers from indium doped zinc oxide nanoparticles. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95(2):579–585, 2011.
- [149] M. S. White, D. C. Olson, S. E. Shaheen, N. Kopidakis, and D. S. Ginley. Inverted bulk-heterojunction organic photovoltaic device using a solution-derived ZnO underlayer. *Applied Physics Letters*, 89(14):143517, 2006.

- [150] A. L. Roest, J. J. Kelly, D. Vanmaekelbergh, and E. A. Meulenkaamp. Staircase in the electron mobility of a zno quantum dot assembly due to shell filling. *Phys. Rev. Lett.*, 89:036801, 2002.
- [151] Steven K. Hau, Hin-Lap Yip, Nam Seob Baek, Jingyu Zou, Kevin O'Malley, and Alex K.-Y. Jen. Air-stable inverted flexible polymer solar cells using zinc oxide nanoparticles as an electron selective layer. *Applied Physics Letters*, 92(25):253301, 2008.
- [152] Frank Verbakel, Stefan C. J. Meskers, and Rene A. J. Janssen. Electronic memory effects in diodes from a zinc oxide nanoparticle-polystyrene hybrid material. *Applied Physics Letters*, 89(10):102103, 2006.
- [153] Elin Hammarberg, Anna Prodi-Schwab, and Claus Feldmann. Microwave-assisted polyol synthesis of aluminium- and indium-doped zno nanocrystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 334(1):29–36, 2009.
- [154] Frederik C. Krebs. Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):715–726, 2008.
- [155] Frederik C. Krebs. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, 10(5):761–768, 2009.
- [156] Lin Guo, Shihe Yang, Chunlei Yang, Ping Yu, Jiannong Wang, Weikun Ge, and George K. L. Wong. Synthesis and characterization of poly(vinylpyrrolidone)-modified zinc oxide nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 12(8):2268–2274, 2000.
- [157] Punniamoorthy Ravirajan, Ana M. Peiró, Mohammad K. Nazeeruddin, Michael Graetzel, Donal D. C. Bradley, James R. Durrant, and Jenny Nelson. Hybrid polymer/zinc oxide photovoltaic devices with vertically oriented zno nanorods and an amphiphilic molecular interface layer. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(15):7635–7639, 2006.
- [158] Mikkel Jørgensen, Kion Norrman, and Frederik C. Krebs. Stability/degradation of polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 92(7):686–714, 2008.
- [159] Andrea Seemann, H.-J. Egelhaaf, Christoph J. Brabec, and Jens A. Hauch. Influence of oxygen on semi-transparent organic solar cells with gas permeable electrodes. *Organic Electronics*, 10(8):1424–1428, 2009.
- [160] Andrea Seemann, Tobias Sauermann, Christoph Lungenschmied, Oskar Armbruster, Siegfried Bauer, H.-J. Egelhaaf, and Jens Hauch. Reversible and irreversible degradation of organic solar cell performance by oxygen. *Solar Energy*, 85(6):1238–1249, 2011.
- [161] Heraeus Precious Metals. CleviosTMP Jet N product information. Online, June 2013.
- [162] Heraeus Precious Metals. CleviosTMPH 500 product information. Online, June 2013.
- [163] Ronny Timmreck, Selina Olthof, Karl Leo, and Moritz K. Riede. Highly doped layers as efficient electron-hole recombination contacts for tandem organic solar cells. *Journal of Applied Physics*, 108(3):033108, 2010.

- [164] Dimitar Kutsarov. Hocheffiziente invertierte organische Solarzellen mit einer Zinkoxid-Elektronentransportschicht. Studienarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, Juli 2011.
- [165] Florian Steiner. Molybdänoxid / Zinkoxid als Rekombinationszone für organische Tandemsolarzellen. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, Februar 2012.
- [166] Waldo J. E. Beek, Martijn M. Wienk, Martijn Kemerink, Xiaoni Yang, and René A. J. Janssen. Hybrid zinc oxide conjugated polymer bulk heterojunction solar cells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(19):9505–9516, 2005.
- [167] Leif A. A. Pettersson, Lucimara S. Roman, and Olle Inganas. Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films. *Journal of Applied Physics*, 86(1):487–496, 1999.
- [168] Peter Peumans, Aharon Yakimov, and Stephen R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *Journal of Applied Physics*, 93(7):3693–3723, 2003.
- [169] Nico Steffen Christ. *Modellierung und Simulation der Stromtransienten und U-I-Kennlinien organischer Photodioden und Solarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Insitut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2013.
- [170] A. Abdellaoui, G. Leveque, A. Donnadiou, A. Bath, and B. Bouchikhi. Iteratively derived optical constants of moo₃ polycrystalline thin films prepared by cvd. *Thin Solid Films*, 304(1-2):39–44, 1997.
- [171] C M Ramsdale and N C Greenham. The optical constants of emitter and electrode materials in polymer light-emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 36(4):L29–L34, 2003.
- [172] Michael F. G. Klein. *Entwicklung von Analysetechniken zur Optimierung der Morphologie organischer Solarzellen*. PhD thesis, Karlsruher Insitut für Technologie (KIT), Karlsruhe, Juni 2013.
- [173] Veronique S. Gevaerts, Alice Furlan, Martijn M. Wienk, Mathieu Turbiez, and René A. J. Janssen. Solution processed polymer tandem solar cell using efficient small and wide bandgap polymer:fullerene blends. *Advanced Materials*, 24(16):2130–2134, 2012.
- [174] Mark T. Greiner, Michael G. Helander, Wing-Man Tang, Zhi-Bin Wang, Jacky Qiu, and Zheng-Hong Lu. Universal energy-level alignment of molecules on metal oxides. *Nat Mater*, 11(1):76–81, 2012.
- [175] A. Yakimov and S. R. Forrest. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters. *Applied Physics Letters*, 80(9):1667–1669, 2002.
- [176] D Chirvase, J Parisi, J C Hummelen, and V Dyakonov. Influence of nanomorphology on the photovoltaic action of polymer-fullerene composites. *Nanotechnology*, 15(9):1317, 2004.
- [177] Benjamin Schmidt-Hansberg, Monamie Sanyal, Michael F. G. Klein, Marina Pfaff, Natalie Schnabel, Stefan Jaiser, Alexei Vorobiev, Erich Müller, Alexander Colsmann, Philip Scharfer, Dagmar Gerthsen, Uli Lemmer, Esther Barrena, and Wilhelm Schabel. Moving through the phase diagram: Morphology formation in solution cast polymer-fullerene blend films for organic solar cells. *ACS Nano*, 5(11):8579–8590, 2011.

- [178] Konstantin Franz Glaser. Einfluss von Dickevariationen funktionaler Schichten auf die optoelektronischen Eigenschaften organischer Tandemsolarzellen. Diplomarbeit, Lichttechnisches Institut, Karlsruher Institut für Technologie, März 2013.
- [179] Cephas E. Small, Song Chen, Jegadesan Subbiah, Chad M. Amb, Sai-Wing Tsang, Tzung-Han Lai, John R. Reynolds, and Franky So. High-efficiency inverted dithienogermole-thienopyrrolodione-based polymer solar cells. *Nat Photon*, 6(2):115–120, 2012.
- [180] Jegadesan Subbiah, Chad M. Amb, John R. Reynolds, and Franky So. Effect of vertical morphology on the performance of silole-containing low-bandgap inverted polymer solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 97(0):97–101, 2012.
- [181] Michael F. G. Klein, Felix M. Pasker, Stefan Kowarik, Dominik Landerer, Marina Pfaff, Matthias Isen, Dagmar Gerthsen, Uli Lemmer, Sigurd Höger, and Alexander Colmann. Carbazole-phenylbenzotriazole copolymers as absorber material in organic solar cells. *Macromolecules*, 46(10):3870–3878, 2013.
- [182] Jingbi You, Chun-Chao Chen, Ziruo Hong, Ken Yoshimura, Kenichiro Ohya, Run Xu, Shenglin Ye, Jing Gao, Gang Li, and Yang Yang. 10.2% power conversion efficiency polymer tandem solar cells consisting of two identical sub-cells. *Advanced Materials*, 25:3973–3978, 2013.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Zeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lichttechnischen Institut des Karlsruher Instituts für Technologie und wäre ohne die große Unterstützung zahlreicher Personen nicht möglich gewesen. Ganz besonders bedanken möchte ich mich daher bei

- Prof. Uli Lemmer, der bereits während des Studiums meine Begeisterung für die organische Elektronik weckte und es mir den Einstieg in das hoch dynamische Forschungsumfeld der organischen Photovoltaik ermöglichte.
- Prof. Elizabeth von Hauff für das Interesse an meiner Arbeit und die Übernahme des Korreferats.
- Dr. Alexander Colsmann für die freundschaftliche, vertrauensvolle, offene und erfolgreiche Zusammenarbeit während der letzten Jahre. Nicht nur fachlich, sondern auch in den Bereichen Präsentationstechnik, Projektmanagement oder Reiseorganisation konnte ich viel von dir lernen! Bedanken möchte ich an dieser Stelle auch für den fortwährenden 24/7 Support und die unwahrscheinlich schnelle Bearbeitung von Papern, Postern, Abstracts, Presstexten, ...
- Frank Meyer, Miguel Carrasco, Christoph Leonard, Henry Wilson von Merck Chemicals Ltd. für die kollegiale Zusammenarbeit und das Bereitstellen verschiedenster Absorbermaterialien für organische Solarzellen.
- Hans Egelhaaf für die Unterstützung seitens der Firma Konarka Technologies (jetzt Belectric OPV GmbH) sowie die Bereitstellung der Polymere PSBTBT und PCDTBT.
- Martin Krebs und Hanna Siwek (Varta Microbattery GmbH) für die just-in-time Lieferung des EOS-Demonstrators zur EU-PVSEC.
- allen weiteren Partnern mit denen ich im Rahmen des EOS-Projektes zusammenarbeiten durfte. Unsere Projekttreffen, viele gemeinsame Experimente, anregende Diskussionen und nicht zuletzt unterhaltsame Abendveranstaltungen werde ich in bester Erinnerung behalten.
- Prof. Xiaowei Sun und Lu Fen für den eindrucksvollen Forschungsaufenthalt an der *Nanyang Technological University* in Singapur.
- Dr. Manuel Reinhard für die Aufnahme zahlreicher REM-Bilder meiner Proben.
- Dr. Hans Eisler und der Nanoscale Science Gruppe am LTI für die Bereitstellung des AFMs.
- „meinen“ Studenten, die mit ihrer Kreativität, Einsatzbereitschaft und physikalischem Verständnis zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Besten Dank Tobias Stubhan, Alexander Schienle, Jens Czolk, Felix Nickel, Dimitar Kutsarov, Holger Röhm, Florian Steiner, Konstantin Glaser, Benjamin Peter, Daniel Bahro!

- meinen Mitdoktoranden und dem gesamten OPV Team am LTI. Neben unzähligen wissenschaftlichen Diskussionen, dem hilfreichen Erfahrungsaustausch in den Labors und der gegenseitigen Unterstützung bei den jeweiligen Experimenten, werden mir auch zahlreiche außeruniversitäre Aktivitäten in guter Erinnerung bleiben. Es hat viel Spaß gemacht in einem so harmonischen Team zu arbeiten!
- Christian Kayser und Thorsten Feldmann für den effizienten Betrieb des Reinraums. Auch die zahlreiche Lesker-Wartungen werde ich nicht vergessen.
- Claudia Holeisen und Astrid Henne, mit deren Unterstützung sämtliche bürokratischen oder administrativen Hürden schnell und unkompliziert überwunden werden konnten.
- Mario Sütsch und dem Werkstatt-Team am Lichttechnischen Institut für die Fertigung zahlreicher mechanischer Komponenten und das Einbringen der großen Erfahrung bei dem Aufbau neuer Experimente.
- dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) sowie dem DFG-Center for Functional Nanostructures am KIT für die finanzielle Unterstützung.
- meinen Eltern und Geschwistern für die Förderung und Ermutigungen entlang meiner Arbeit.
- Lena, Emilia und Josefine, die für wunderschöne Impulse außerhalb der Forschung sorgen.